WELTORGANISATION FOR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

A1

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07D 207/38, A01N 43/90, 43/48, 43/08, 43/10, 43/36, 43/38, 43/86, 43/16, 45/02, 35/06, C07D 491/10, 209/96, 401/12, 307/94

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/43649

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

2. September 1999 (02.09.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/01029

(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Februar 1999 (17.02.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 08 261.4

27. Februar 1998 (27.02.98) DE land Park, KS 66213 (US). WETCHOLOWSKY, Ingo [DE/BR]; Rua Avare, 500, Cond. Estancia Marambaia, CEP-13280-000 Vinhedo, SP (BR). MYERS, Randy, Allen [US/DE]; Heltorfer Mark 47, D-40489 Düsseldorf (DE).

DOLLINGER, Markus [DE/US]; 13210 Knox, Over-

AKTIENGE-(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LIEB, Folker [DE/DE]; Alfred-Kubin-Strasse 1, D-51375 Leverkusen (DE). FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 23, D-40789 Monheim (DE). GRAFF, Alan [DE/DE]; Gerstenkamp 19, D-51061 Köln (DE). SCHNEIDER, Udo [DE/DE]; Moltkestrasse 12, D-51373 Leverkusen (DE). BRETSCHNEIDER, Thomas [DE/DE]; Talstrasse 29b, D-53797 Lohmar (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüscherhof 15, D-42799 Leichlingen (DE). ANDER-SCH, Wolfram [DE/DE]; Schlodderdicherweg 77, D-51469 Bergisch Gladbach (DE). DREWES, Mark-Wilhelm [DE/DE]; Goethestrasse 38, D-40764 Langenfeld (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: ARYLPHENYL-SUBSTITUTED CYCLIC KETO-ENOLS
- (54) Bezeichnung: ARYLPHENYLSUBSTITUIERTE CYCLISCHE KETOENOLE

(57) Abstract

The invention relates to new arylphenyl-substituted cyclic keto-enols of the formula (I), where X is halogen, alkyl, alkoxy, alkenyloxy, alkylthio, alkyl sulfinyl, alkyl sulfonyl, halogen alkyl, halogen alkoxy, halogen alkenyloxy, nitro, cyano, or a phenyl, phenoxy, phenylthio, phenylalkoxy or phenylalkylthio which each can possibly be substituted; Y is a cycloalkyl, aryl or hetaryl which each can possibly be substituted; Z is hydrogen, halogen, alkyl, alkoxy, alkenyloxy, halogen alkyl, halogen alkoxy, halogen alkenyloxy, nitro or cyano; and CKE is one of groups (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 or 8), where A, B, D, G and Q1 to Q6 have the meanings given in the description. The invention also relates to several method for producing the above cyclic keto-enols and their use as pesticides and herbicides.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue arylphenylsubstituierte cyclische Ketoenole der Formel (I), in welcher X für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylalkoxy oder Phenylalkylthio steht; Y für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Aryl

oder Hetaryl steht; Z für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano steht; CKE für eine der Gruppen (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8) steht, worin A, B, D, G und Q1 bis Q6 die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL.	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ĀŪ	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	ТJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
cz	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

f

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

Arylphenylsubstituierte cyclische Ketoenole

Die vorliegende Erfindung betrifft neue arylphenylsubstituierte cyclische Ketoenole, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben (S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenylpyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095) synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.

In EP-A-0 262 399 und GB-A-2 266 888 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung bekannt geworden ist. Bekannt mit herbizider, insektizider oder akarizider Wirkung sind unsubstituierte, bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-355 599 und EP-415 211) sowie substituierte monocyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-377 893 und EP-442 077).

20

25

30

15

10

Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-442 073) sowie 1H-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP-456 063, EP-521 334, EP-596 298, EP-613 884, EP-613 885, WO 94/01 997, WO 95/26 954, WO 95/20 572, EP-A-0 668 267, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243 und WO 97/36 868, WO 98/05 638).

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte Δ^3 -Dihydrofuran-2-on-Derivate herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. DE-A-4 014 420). Die Synthese der als Ausgangsverbindungen verwendeten Tetronsäurederivate (wie z.B. 3-(2-Methyl-phenyl)-4-hydroxy-5-(4-fluorphenyl)- Δ^3 -dihydrofuranon-(2)) ist ebenfalls in DE-A-4 014 420 beschrieben. Ähnlich strukturierte Verbindungen ohne Angabe einer insektiziden

5

10

15

20

25

30

und/oder akariziden Wirksamkeit sind aus der Publikation Campbell et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567-76 bekannt. Weiterhin sind 3-Aryl- Δ^3 -dihydrofuranon-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften aus EP-A-528 156, EP-A-0 647 637, WO 95/26 345, WO 96/20 196, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243 und WO 97/36 868, WO 98/05 638 bekannt. Auch 3-Aryl- Δ^3 -dihydrothiphen-on-Derivate sind bekannt (WO 95/26 345, 96/25 395, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 98/05 638).

Aus der Literatur sind ferner bestimmte 3H-Pyrazol-3-on-Derivate, wie beispiels-weise 1,2-Diethyl-1,2-dihydro-5-hydroxy-4-phenyl-3H-pyrazol-3-on oder {[5-Oxo-1,2-diphenyl-4-(p-sulfophenyl)-3-pyrazolin-3-yl]-oxy}-dinatriumsalz oder p-(3-Hydroxy-5-oxo-1,2-diphenyl-3-pyrazolin-4-yl)-benzolsulfonsäure bekannt (vgl. J. Heterocycl. Chem., 25(5), 1301-1305, 1988 oder J. Heterocycl. Chem., 25(5), 1307-1310, 1988 oder Zh. Obshch. Khim., 34(7), 2397-2402, 1964). Eine biologische Wirkung dieser Verbindungen wird aber nicht beschrieben.

Weiterhin ist bekannt, daß das Trinatriumsalz der 4,4',4"-(5-Hydroxy-3-oxo-1H-pyrazol-1,2,4(3H)-triyl)-tris-benzolsulfonsäure pharmakologische Eigenschaften besitzt (vgl. Farmakol. Toksikol. (Moscow), 38(2), 180-186, 1976). Seine Verwendung im Pflanzenschutz ist aber nicht bekannt.

Außerdem sind in EP-508 126 und in WO 92/16 510, WO 96/21 652 4-Aryl-pyrazolidin-3,5-dion-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften beschrieben. Zudem wurden 4-Arylpyrazolidine bekannt, von denen fungizide Eigenschaften beschrieben wurden (WO 96/36 229, WO 96/36 615, WO 96/36 616, WO 96/36 633).

Bestimmte, im Phenylring unsubstituierte Phenyl-pyron-Derivate sind bereits bekannt geworden (vgl. A.M. Chirazi, T. Kappe und E. Ziegler, Arch. Pharm. 309, 558 (1976) und K.-H. Boltze und K. Heidenbluth, Chem. Ber. 91, 2849), wobei für diese Verbindungen eine mögliche Verwendbarkeit als Schädlingsbekämpfungs-

mittel nicht angegeben wird. Im Phenylring substituierte Phenyl-pyron-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften sind in EP-A-588 137, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/16 436, WO 97/19 941 und WO 97/36 868, WO 98/05 638 beschrieben.

5

10

30

Bestimmte, im Phenylring unsubstituierte 5-Phenyl-1,3-thiazin-Derivate sind bereits bekannt geworden (vgl. E. Ziegler und E. Steiner, Monatsh. 95, 147 (1964), R. Ketcham, T. Kappe und E. Ziegler, J. Heterocycl. Chem. 10, 223 (1973)), wobei für diese Verbindungen eine mögliche Anwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel nicht angegeben wird. Im Phenylring substituierte 5-Phenyl-1,3-thiazin-Derivate mit herbizider, akarizider und insektizider Wirkung sind in WO 94/14 785, WO 96/02 539, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/02 243, WO 97/36 868 beschrieben.

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte 2-Arylcyclopentandione herbizide und akarizide Eigenschaften besitzen (vgl. z.B. US-4 283 348; 4 338 122; 4 436 666; 4 526 723; 4 551 547; 4 632 698; WO 96/01 798; WO 96/03 366 sowie WO 97/14 667). Außerdem sind ähnlich substituierte Verbindungen bekannt; 3-Hydroxy-5,5-dimethyl-2-phenylcyclopent-2-en-1-on aus der Publikation Micklefield et al., Tetrahedron, (1992), 7519-26 sowie der Naturstoff Involutin (-)-cis-5-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,4-dihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-cyclopent-2-en-one aus der Publikation Edwards et al., J. Chem. Soc. S, (1967), 405-9. Eine insektizide oder akarizide Wirkung wird nicht beschrieben. Außerdem ist 2-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,3-indandion aus der Publikation J. Economic Entomology, 66, (1973), 584 und der Offenlegungsschrift DE-2 361 084 bekannt, mit Angabe von herbiziden und akariziden Wirkungen.

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte 2-Arylcyclohexandione herbizide und akarizide Eigenschaften besitzen (US-4 175 135, 4 209 432, 4 256 657, 4 256 658, 4 256 659, 4 257 858, 4 283 348, 4 303 669, 4 351 666, 4 409 153, 4 436 666,

4 526 723, 4 613 617, 4 659 372, DE-2 813 341, sowie Wheeler, T.N., J. Org. Chem. 44, 4906 (1979)).

Die Wirksamkeit und Wirkungsbreite dieser Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht immer voll zufriedenstellend. Weiterhin ist die Pflanzenverträglichkeit dieser Verbindungen nicht immer ausreichend.

Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I)

$$CKE \xrightarrow{X} Y$$
 (I)

10

15

5

in welcher

- X für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylalkoxy oder Phenylalkylthio steht,
- Y für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht,
- Z für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano steht,

CKE für eine der Gruppen

$$Q^{1}$$
 Q^{2} Q^{2} Q^{4} Q^{5} Q^{6} Q^{6} Q^{8} steht,

worin

5

10

- A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls mindestens ein Ringatom durch ein Heteroatom ersetzt ist, oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,
- B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht, oder

5	A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,
	D für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der
10	Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eines oder mehrere Ringglieder durch Heteroatome ersetzt sind, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder
15	A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein (im Falle CKE = (4) weiteres) Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen, bzw.
20	A und Q ¹ gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Hydroxy, Alkoxy, Alkylthio, Cycloalkyl, Benzyloxy oder Aryl substituiertes Alkandiyl oder Alkendiyl stehen oder
	Q ¹ für Wasserstoff oder Alkyl steht,
25	Q ² , Q ⁴ , Q ⁵ und Q ⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,
30	Q ³ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl (worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist) oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, oder

-7-

Q³ und Q⁴ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

5

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

steht,

10

worin

E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,

15

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M

für Sauerstoff oder Schwefel steht,

20

 R^1 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, in welchem eine oder mehrere Methylengruppen durch Heteroatome ersetzt sein können, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,

25

R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

5

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio und für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen, und

10

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Ring stehen.

15

20

25

Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sein können.

30

Unter Einbeziehung der Bedeutungen (1) bis (8) der Gruppe CKE ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1) bis (I-8):

5 worin

A, B, D, G, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1-a) bis (I-1-g), wenn CKE für die Gruppe (1) steht,

(I-1-c):

(I-1-e):

$$\begin{array}{c|c}
 & A & D \\
 & B & N & O \\
 & R^4 & P & O \\
 & R^5 & L & Z & Y
\end{array}$$

(I-1-g):

worin

(I-1-d):

(I-1-f):

5

A, B, D, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-2-a) bis (I-2-g), wenn CKE für die Gruppe (2) steht,

(I-2-a):

(I-2-b):

$$R^1$$
 O
 B
 A
 O
 X
 O
 Z

(1-2-c):

$$\begin{array}{c|c}
 & L \\
 & II \\
 & C-M-R^2 \\
 & X \\
 & X \\
 & Y
\end{array}$$

(1-2-d):

$$\begin{array}{c|c}
 & O-SO_2-R^3 \\
 & X \\
 & X \\
 & O \\
 & Z
\end{array}$$

(1-2-e):

$$\begin{array}{c|c}
 & L & R^4 \\
 & O - P \\
 & X R^5 \\
 & O Z
\end{array}$$

(1-2-f):

$$\begin{array}{c|c}
 & O-E \\
 & X \\
 & O \\
 & O \\
 & Z
\end{array}$$

(1-2-g):

$$\begin{array}{c|c}
 & L \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\$$

worin

A, B, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-3-a) bis (I-3-g), wenn CKE für die Gruppe (3) steht,

(I-3-a):

10

(I-3-b):

(I-3-c):

$$\begin{array}{c|c}
 & \downarrow \\
 & \downarrow \\$$

(I-3-e):

$$\begin{array}{c|c}
 & L \\
 & R^4 \\
 & O-P \\
 & X R^5 \\
 & S & Q Z
\end{array}$$

(I-3-g):

$$\begin{array}{c|c}
 & \downarrow \\
 & \downarrow \\$$

worin

10

A, B, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutung besitzen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-4-a) bis (I-4-g), wenn CKE für die Gruppe (4) steht,

(I-3-d):

(I-3-f):

$$\begin{array}{c|c}
O - E \\
X \\
S - O Z
\end{array}$$

(I-4-c):

$$R^2-M$$
 D
 X
 Z
 Z

(I-4-e):

(I-4-g):

worin

(I-4-b):

$$R^{1} \longrightarrow Q$$

$$Z$$

$$X$$

$$Z$$

(I-4-d):

(I-4-f):

5

10

15

20

25

A, D, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I-5) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formen der Formeln (I-5-A) und (I-5-B) vorliegen,

was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I-5) zum Ausdruck gebracht werden soll.

Die Verbindungen der Formeln (I-5-A) und (I-5-B) können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formeln (I-5-A) und (I-5-B) lassen sich gegebenenfalls in an sich bekannter Weise durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt nicht aus, daß die Verbindungen gegebenenfalls in Form der Isomerengemische oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen können.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-5-a) bis (I-5-g), wenn CKE für die Gruppe (5) steht,

(I-5-a):

(I-5-c):

$$\begin{array}{c|c}
 & D & O \\
 & A & & D & O \\
 & A & & & X \\
 & & & & & X
\end{array}$$

(I-5-e):

(I-5-g):

$$\begin{array}{c|c}
 & D \\
 & A \\
 & C \\$$

(I-5-b):

(I-5-d):

$$A \longrightarrow O$$
 $A \longrightarrow O$
 X
 $Z \longrightarrow Y$

(I-5-f):

PCT/EP99/01029 WO 99/43649

worin

A, D, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

- 17 -

5

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-6-a) bis (I-6-g), wenn CKE für die Gruppe (6) steht,

(I-6-a):

(I-6-b):

$$\begin{array}{c}
A \\
> N \\
S \\
> O
\end{array}$$

(I-6-c):

$$\begin{array}{c}
A \\
> N \\
S \\
> O \\
Z
\end{array}$$

(I-6-d):

$$R^3$$
-SO₂-O X

(I-6-e):

$$\begin{array}{c}
A \\
> = N \\
S \\
> = O \\
X \\
R^5 \\
\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \\
R^5 \\
\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \\
R \\
\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \\
Z$$

(I-6-f):

(I-6-g):

$$\begin{array}{c}
A \\
S \\
S \\
O \\
R^7 - N \\
R^6
\end{array}$$

worin

A, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I-7) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formen der Formeln (I-7-A) und (I-7-B) vorliegen,

10

5

was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I) zum Ausdruck gebracht werden soll.

Die Verbindungen der Formeln (I-7-A) und (I-7-B) können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der

5

Formeln (I-7-A) und (I-7-B) lassen sich gegebenenfalls durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt nicht aus, daß die Verbindungen gegebenenfalls in Form der Isomerengemische oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen können.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächlichen Strukturen (I-7-a) bis (I-7-g):

(I-7-e):

(I-7-f):

(I-7-g):

worin

10

A, B, Q¹, Q², E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I-8) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formen der Formeln (I-8-A) bzw. (I-8-B) vorliegen, was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I-8) zum Ausdruck gebracht werden soll:

5

10

$$Q^3$$
 Q^4
 Q^5
 Q^6
 Q
 Z
 Q^5
 Q^6
 Z
 Q^5
 Q^6
 Z
 Q^5
 Q^6
 Z
 Q^7
 Q^8
 Q^8

Die Verbindungen der Formeln (I-8-A) bzw. (I-8-B) können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formeln (I-8-A) und (I-8-B) lassen sich gegebenenfalls durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt ein, daß die betreffende Verbindung gegebenenfalls als Isomerengemisch oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen kann.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächlichen Strukturen (I-8-a) bis (I-8-g):

(I-8-c):

(I-8-d):

(I-8-e):

(I-8-f):

(I-8-g):

worin

5

A, B, E, L, M, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

(A) Man erhält substituierte 3-Phenylpyrrolidin-2,4-dione bzw. deren Enole der Formel (I-1-a)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

5

wenn man

N-Acylaminosäureester der Formel (II)

$$A \xrightarrow{CO_2R^8} B$$

$$D \xrightarrow{N} X$$

$$O \xrightarrow{Z} Y$$
(II)

15

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20

und

R8 für Alkyl (bevorzugt C₁-C₆-Alkyl) steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

5 (B) Außerdem wurde gefunden, daß man substituierte 3-Phenyl-4-hydroxy-Δ³-dihydrofuranon-Derivate der Formel (I-2-a)

in welcher

10

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

15 Carbonsäureester der Formel (III)

in welcher

20

A, B, X, Y, Z und $R^{\mbox{\scriptsize 8}}$ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert. (C) Weiterhin wurde gefunden, daß man substituierte 3-Phenyl-4-hydroxy-Δ³-dihydrothiophenon-Derivate der Formel (I-3-a)

5 in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

10

ß-Ketocarbonsäureester der Formel (IV)

in welcher

15

20

A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

W für Wasserstoff, Halogen (bevorzugt Fluor, Chlor, Brom), Alkyl (bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl) oder Alkoxy (bevorzugt C_1 - C_8 -Alkoxy) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert.

(D) Weiterhin erhält man substituierte 3-Hydroxy-4-phenyl-5-oxo-pyrazoline der Formel (I-4-a)

5 in welcher

A, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man

10

(α) Halogencarbonylketene der Formel (V)

in welcher

15

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben

und

20 Hal

für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

'oder

(ß) Malonsäurederivate der Formel (VI)

5 in welcher

 R^8 , X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Hydrazinen der Formel (VII)

10

in welcher

15 A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

20 (E) Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen substituierten 3-Phenylpyron-Derivate der Formel (I-5-a)

A, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5 erhält, wenn man

Carbonylverbindungen der Formel (VIII)

in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

oder deren Silylenolether der Formel (VIIIa)

15

CHA
$$^{\text{II}}$$
 D - $^{\text{C}}$ - $^{\text{OSi}}(\text{R}^{\text{B}})_3$ (VIIIa)

in welcher

A, D und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20

mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V)

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (vorzugsweise für Chlor oder Brom) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden,

10 (F) daß man die neuen substituierten Phenyl-1,3-thiazin-Derivate der Formel (I-6-a)

in welcher

15 A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man Thioamide der Formel (IX)

20 in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V)

Hal, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden,

10

(G) daß man Verbindungen der Formel (I-7-a)

in welcher

15

 $A,\,B,\!Q^1,\,Q^2,\,X,\,Y$ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

20

Ketocarbonsäureester der Formel (X)

$$R^8O_2C$$
 A
 B
 C
 X
 X
 X
 Y

A, B, Q¹, Q², X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

5

R⁸ für Alkyl (insbesondere C₁-C₈-Alkyl) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular cyclisiert.

10

Außerdem wurde gefunden,

(H) daß man Verbindungen der Formel (I-8-a)

$$Q^4$$
 Q^3
 A
 B
 Q^5
 Q^6
 X
 Z
 Y
 $(I-8-a)$

15

in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20 erhält, wenn man

6-Aryl-5-keto-hexansäureester der Formel (XI)

$$R^8O_2C$$
 Q^3
 Q^4
 Q^4
 Q^5
 Q^6
 Q^8
 Q^8

5 A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben

und

 R^8 für Alkyl (bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl) steht,

10

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert;

oder

15

(I) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formel (I-1'-a) bis (I-8'-a),

20

(I-2'-a):

(I-3'-a):

(I-6'-a):

(I-4'-a):

(I-7'-a):

(I-8'-a):

in welchen

- A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X und Z die oben angegebene Bedeutung haben und
 - Y' für Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt für Brom steht,
- 10 mit Boronsäuren der Formel (XII)

5 Y die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators umsetzt, wobei als Katalysator insbesondere Palladiumkomplexe in Frage kommen.

Außerdem wurde gefunden

- (J) daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-b) bis (I-8-b), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R¹, X, Y und Z die oben angebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
- (α) mit Säurehalogeniden der Formel (XIII)

20

25

10

15

in welcher

R1 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht

oder

(ß) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XIV)

R¹-CO-O-CO-R¹

(XIV)

in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

10

5

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

(K) daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-8-c), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R², M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

20

15

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (XV)

R²-M-CO-Cl

(XV)

in welcher

25

R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

(L) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-8-c), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R², M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XVI)

$$CI \longrightarrow M-R^2$$
 (XVI)

10

5

in welcher

M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

und

20 (M) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-d) bis (I-8-d), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R³, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

25

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XVII)

$$R^3$$
-SO₂-Cl (XVII)

in welcher

10

20

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(N) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-e) bis (I-8-e), in welchen A, B, D, L, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R⁴, R⁵, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (XVIII)

in welcher

L, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(L) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-f) bis (I-8-f), in welchen A, B, D, E, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XIX) oder (XX)

$$R^{10} R^{10}$$
 (XIX) $R^{10} R^{11}$ (XXX)

in welchen

5

20

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall (bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium),

10 t für die Zahl 1 oder 2 und

 R^{10} , R^{11} , R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl (bevorzugt C_1 - C_8 -Alkyl) stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

- (P) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-g) bis (I-8-g), in welchen A, B, D, L, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R⁶, R⁷, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
- (α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XXI)

$$R^{6}-N=C=L \qquad (XXI)$$

in welcher

R⁶ und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

(β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel(XXII)

$$R^6$$
 N CI $(XXII)$

in welcher

L, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

20

25

5

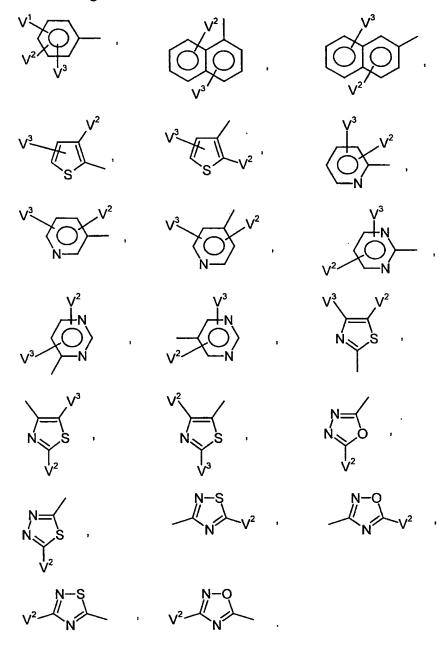
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden, daß die neuen Verbindungen der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide, Akarizide und auch als Herbizide aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

X steht bevorzugt für Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyloxy oder Benzylthio.

Y steht bevorzugt für einen der Reste



V¹ steht bevorzugt für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes

Phenyl, Phenoxy, Phenoxy- C_1 - C_4 -alkyl, Phenyl- C_1 - C_4 -alkoxy, Phenylthio- C_1 - C_4 -alkyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkylthio.

- V² und V³ stehen bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy.
 - z steht bevorzugt für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano.
- 10 CKE steht bevorzugt für eine der Gruppen

A steht bevorzugt für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, Di-, tri- oder tetra-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in

welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes C₆- oder C₁₀-Aryl (Phenyl oder Naphthyl), Hetaryl mit 5 bis 6 Ringatomen (beispielsweise Furanyl, Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Thiazolyl oder Thienyl) oder C₆- oder C₁₀-Aryl-C₁-C₆-alkyl (Phenyl-C₁-C₆-alkyl) oder Naphthyl-C₁-C₆-alkyl).

- 10 B steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder
- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen <u>bevorzugt</u> für gesättigtes C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder ungesättigtes C₅-C₁₀-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach oder zweifach durch C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, Halogen oder Phenyl substituiert sind oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für C₃-C₆-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl-, oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithioyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis achtgliedrigen Ring bildet oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen <u>bevorzugt</u> für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₂-C₆-Alkandiyl, C₂-C₆-Alkendiyl oder C₄-C₆-Alkandiendiyl

25

30

stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substi-D 5 tuiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkinyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C8-alkyl, Poly-C1-C8-alkoxy-C2-C8-alkyl, C1-C10-Alkylthio-C2-C8-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C3-Cg-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder jeweils gegebe-10 nenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C1-C6-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen (beispielsweise Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl oder Triazolyl), Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Hetaryl-C₁-C₆-alkyl mit 5 oder 6 Ringatomen (beispielsweise Furanyl-, 15 Imidazolyl-, Pyridyl-, Thiazolyl-, Pyrazolyl-, Pyrimidyl-, Pyrrolyl-, Thienyloder Triazolyl-C₁-C₆-alkyl) oder

A und D stehen gemeinsam bevorzugt für jeweils gegebenenfalls substituiertes C3-C6-Alkandiyl oder C3-C6-Alkendiyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen:

Halogen, Hydroxy, Mercapto oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy, oder eine weitere C₃-C₆-Alkandiylgruppierung, C₃-C₆-Alkendiylgruppierung oder eine Butadienylgruppierung, die gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituiert ist oder in der gegebenenfalls zwei benachbarte Substituenten mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen weiteren gesättigten oder ungesättigten Cyclus mit 5 oder 6 Ringatomen bilden (im Fall der Verbindung der Formel (I-1) stehen A und D dann gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind beispielsweise für die weiter unten genannten Gruppen AD-1 bis AD-10), der Sauerstoff oder

Schwefel enthalten kann, oder worin gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen

$$c^{OR^{15}}_{OR^{16}}$$
 ; $c^{SR^{15}}_{SR^{16}}$; $c^{R^{17}}_{OR^{18}}$

$$\sum_{S}^{R^{17}} R^{18} \qquad \sum_{O}^{O} R^{19} \qquad \text{oder}$$

enthalten ist, oder

5

10

A und Q¹ stehen gemeinsam bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Halogen, Hydroxy, durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkyl oder durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Benzyloxy oder Phenyl substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₄-C₆-Alkendiyl, welches außerdem gegebenenfalls eine der nachstehenden Gruppen

enthält oder durch eine C₁-C₂-Alkandiylgruppe oder durch ein Sauerstoffatom überbrückt ist oder

- 5 Q¹ steht bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl.
 - Q^2 , Q^4 , Q^5 und Q^6 stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl.
- 10 Q³ steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder
 - Q³ und Q⁴ stehen bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

G steht bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

- 5 E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
 - L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
 - M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

10

15

25

R¹ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder mehrere (bevorzugt ein oder zwei) nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alk20 oxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkovy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl,

15

20

30

für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6gliedriges Hetaryl (beispielsweise Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl),

- für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl oder
 - für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C_1 - C_6 -Alkyl substituiertes 5-oder 6-gliedriges Hetaryloxy- C_1 - C_6 -alkyl (beispielsweise Pyridyloxy- C_1 - C_6 -alkyl, Pyrimidyloxy- C_1 - C_6 -alkyl oder Thiazolyloxy- C_1 - C_6 -alkyl).
 - R² steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alk-oxy-C₂-C₈-alkyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_8 -Cycloalkyl oder

- für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.
- steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.
 - R⁴ und R⁵ stehen bevorzugt unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₈-Alkenylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro,

Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

- R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
- steht bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkoxy.
 - R¹⁴ steht bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl oder
 - R¹³ und R¹⁴ stehen gemeinsam bevorzugt für C₄-C₆-Alkandiyl.
 - R^{15} und R^{16} sind gleich oder verschieden und stehen bevorzugt für C_1 - C_6 -Alkyl oder

 R^{15} und R^{16} stehen gemeinsam bevorzugt für einen C_2 - C_4 -Alkandiylrest, der gegebenenfalls durch C1-C6-Alkyl, C1-C6-Halogenalkyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C1-C4-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist.

5

 ${\it R}^{17}$ und ${\it R}^{18}$ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C1-C8-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder

10

R¹⁷ und R¹⁸ stehen gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für eine Carbonylgruppe oder für gegebenenfalls durch Halogen, C1-C4-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₅-C₇-Cycloalkyl, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

15

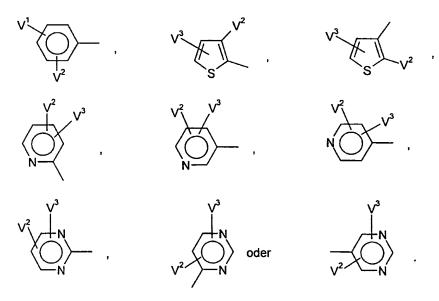
 ${
m R}^{19}$ und ${
m R}^{20}$ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für ${
m C}_1$ - ${
m C}_{10}$ -Alkyl, ${
m C}_2$ - ${
m C}_{10}$ -Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkylamino, C₃-C₁₀-Alkenylamino, Di-(C₁-C₁₀-alkyl)amino oder Di-(C₃-C₁₀-alkenyl)amino.

20

In den als bevorzugt genannten Restedefinitionen steht Halogen, auch als Substituent, wie z.B. in Halogenalkyl, für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor und Chlor.

- X steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyloxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₃-C₄-Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano.
 - Y
 - steht besonders bevorzugt für einen der Reste

10



V¹ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro,Cyano oder jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkoxy, Phenylthio-C₁-C₂-alkyl oder Phenyl-C₁-C₂-alkylthio.

V² und V³ stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy.

- Z steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy.
- 15 CKE steht besonders bevorzugt für eine der Gruppen

20

A steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-5), (I-7) und (I-8)) jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Thiazolyl, Thienyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl.

B steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl oder

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für gesättigtes oder ungesättigtes C₅-C₇-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert ist oder

- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C₅-C₆-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Sauerstoff- oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithiol-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₂-C₄-Alkandiyl, C₂-C₄-Alkendiyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder Butadiendiyl stehen.

20

25

- D steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-1) und (I-4)) für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl, Triazolyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder
- A und D stehen gemeinsam besonders bevorzugt für gegebenenfalls substituiertes

 C3-C5-Alkandiyl, in welchem eine Methylengruppe durch eine Carbonylgruppe, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein kann, wobei als Substituenten
 Hydroxy, C1-C6-Alkyl oder C1-C4-Alkoxy in Frage kommen oder

A und D stehen (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10:

5

A und Q¹ stehen gemeinsam besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Hydroxy, durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl oder C₃-C₄-Alkendiyl oder

10

Q1 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff.

10

15

25

- Q² steht besonders bevorzugt für Wasserstoff.
- Q⁴, Q⁵ und Q⁶ stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl.

Q³ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder gegebenenfalls durch Methyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder

Q³ und Q⁴ stehen besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an das sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes gesättigtes C₅-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

- 20 E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
 - L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
 - M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

15

20

25

30

steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkyl oder C_1 - C_3 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenoxy- C_1 - C_3 -alkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Amino oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Pyridyloxy- C_1 - C_3 -alkyl, Pyrimidyloxy- C_1 - C_3 -alkyl oder Thiazolyloxy- C_1 - C_3 -alkyl.

R² steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

10

15

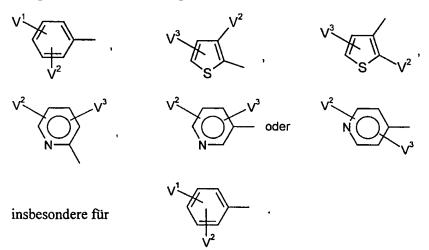
für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

- R³ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.
- R⁴ und R⁵ stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₄-Alkenylthio, C₃-C₆-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.
- R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten C₄-C₅-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

In den als besonders bevorzugt genannten Restedefinitionen steht Halogen, auch als Substituent wie z.B. in Halogenalkyl, für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom, ganz besonders für Fluor oder Chlor.

- 5 X steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano (hervorgehoben für Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl).
- 10 Y steht ganz besonders bevorzugt für einen der Reste



- V¹ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro, Cyano oder Phenyl.
- V² und V³ stehen ganz besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy.

- Z steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Methoxy, Ethoxy oder n-Propoxy (hervorgehoben für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder n-Propyl).
- 5 CKE steht ganz besonders bevorzugt für eine der Gruppen

10 A steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-5), (I-7) und (I-8)) für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,

Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.

B steht ganz besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl oder

5

10

- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für gesättigtes C₅-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sek.-Butoxy, tert.-Butoxy, Fluor oder Chlor substituiert ist oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für C₅-C₆-Cycloalkyl, worin zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für C₂-C₄-Alkandiyl oder C₂-C₄-Alkendiyl, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder Butadiendiyl stehen.
- 20 D
- steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-1) und (I-4)) für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Thienyl oder Benzyl (in Verbindungen der Formel (I-1) hervorgehoben für Wasserstoff),

A und D stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl, worin gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls durch Hydroxy, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiert ist oder

5

A und D stehen (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der folgenden Gruppen AD:

AD-1 AD-2 AD-3
$$AD-4 AD-6 AD-8$$
AD-10

10

A und Q¹ stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Fluor, Hydroxy, Methyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl oder Butendiyl oder

- Q1 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff.
- Q^2 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff.

- Q⁴, Q⁵ und Q⁶ stehen ganz besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.
- Q³ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder C₃-C₆
 Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder

 Schwefel ersetzt (hervorgehoben für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl) oder
 - Q³ und Q⁴ stehen ganz besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch Methyl oder Methoxy substituiertes gesättigtes C₅-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
 - G steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^{1}$$
 (b), R^{2} (c), SO_{2} R^{3} (d), R^{5} (e), R^{5} (e), R^{6} (g), insbesondere für (a), (b) oder (c),

- in welchen
 - E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
 - L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
 - M für Sauerstoff oder Schwefel steht.
- steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-alkylthio-C₁-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl,

n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder iso-Propoxy substituiertes C3-C6-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

5

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Phenyl,

10

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Benzyl,

15

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Furanyl, Thienyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl oder Pyrazolyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₂-alkyl oder

20

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl oder Ethyl substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₂-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₂-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₂-alkyl.

25

 R^2

steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Methoxy substituiertes C3-C6-Cycloalkyl,

20

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

- steht ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, tert.-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,
- R⁴ und R⁵ stehen ganz besonders bevorzugt unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₄-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Fluoralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio oder C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiertes Benzyl, oder zusammen für einen C₅-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend. Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

5 Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel

(I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen G für Wasserstoff steht.

15

25

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Gegebenenfalls substituierte Reste können, sofern nichts anderes angegeben ist, einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-1-a) genannt:

<u>Tabelle 1:</u> $X = CH_3, Z = CH_3, V^1 = H, V^2 = H.$

A	В	D
CH ₃	Н	Н
C ₂ H ₅	Н	Н
C ₃ H ₇	Н	Н
i-C ₃ H ₇	Н	Н
C ₄ H ₉	Н	Н
i-C ₄ H ₉	Н	Н
s-C ₄ H ₉	Н	Н
t-C ₄ H ₉	Н	Н
CH ₃	CH ₃	Н
C ₂ H ₅	CH ₃	Н
C ₃ H ₇	CH ₃	Н
i-C ₃ H ₇	CH ₃	Н
C ₄ H ₉	CH ₃	Н
i-C ₄ H ₉	CH ₃	Н
s-C ₄ H ₉	CH ₃	Н
t-C ₄ H ₉	CH ₃	Н

Fortsetzung Tabelle 1:

A	В	D
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	Н
Δ	CH ₃	Н
	CH ₃	Н
	CH ₃	Н
-(CI	H ₂) ₂ -	Н
-(CI	H ₂) ₄ -	Н
-(CI	H ₂) ₅ -	Н
-(C)	H ₂) ₆ -	Н
-(CH ₂) ₇ -		Н
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		Н
-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -		Н
-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -		Н
-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -		Н
-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		Н
-(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		Н
-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		Н
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		Н
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		Н
-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		Н
-(CH ₂) ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		Н
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		Н

Fortsetzung Tabelle 1:

A	В	D
-(CH ₂) ₂ -C	-(CH ₂) ₂ -C(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -	
-CH ₂ -(CH	CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -	Н
—CH₂-CH	-(CH ₂) ₂ CH CH ₂	Н
	CH - CH ₂ -	Н
	CH — (CH ₂) ₂ —	Н
		Н
		Н

Fortsetzung Tabelle 1:

Α	D	В	
	-(CH ₂) ₃ -	Н	
	-(CH ₂) ₄ -	H	
-CH ₂ -CHCH ₃ -CH ₂ -		Н	
	-CH ₂ -CH ₂ -CHCH ₃ -	Н	
-CH ₂ -CHCH ₃ -CHCH ₃ -		Н	
-CH ₂ -S-CH ₂ -		Н	
-CH ₂ -S-(CH ₂) ₂ -		H	
-(CH ₂) ₂ -S-CH ₂ -		Н	

Fortsetzung Tabelle 1:

A	D	В
— CH₂ — CH -	CH —	Н
(CH ₂) ₃ —		
Н	CH ₃	Н
Н	C ₂ H ₅	Н
Н	C ₃ H ₇	Н
Н	i-C ₃ H ₇	Н
Н	Δ_	Н
Н		Н
н		Н
CH ₃	CH ₃	Н
CH ₃	C ₂ H ₅	Н
CH ₃	C ₃ H ₇	Н
CH ₃	i-C ₃ H ₇	Н
CH ₃	Δ_	Н
CH ₃		Н
CH ₃		Н
C ₂ H ₅	CH ₃	Н
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

Tabelle 2: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$X = C_2H_5$$
; $Z = CH_3$; $V^1 = H$; $V^2 = H$.

Tabelle 3: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$X = C_2H_5; Z = C_2H_5; V^1 = H; V^2 = H.$$

Tabelle 4: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$X = CH_3$$
; $Z = CH_3$; $V^1 = 4$ -Cl; $V^2 = H$.

10 Tabelle 5: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$X = C_2H_5$$
; $Z = CH_3$; $V^1 = 4$ -Cl; $V^2 = H$.

15

Tabelle 6: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$X = C_2H_5$$
; $Z = C_2H_5$; $V^1 = 4$ -Cl; $V^2 = H$.

<u>Tabelle 7:</u> A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben $X = CH_3$; $Z = CH_3$; $V^1 = 3$ -Cl; $V^2 = H$.

20 $X = C_2H_5$; $Z = CH_3$; $V^1 = 3$ -Cl; $V^2 = H$.

Tabelle 9: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben $X = C_2H_5$; $Z = C_2H_5$; $V^1 = 3$ -Cl; $V^2 = H$.

25 <u>Tabelle 10:</u> A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben $X = CH_3$; $Z = CH_3$; $V^1 = 2$ -Cl; $V^2 = 4$ -Cl.

<u>Tabelle 11:</u> A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben $X = C_2H_5$; $Z = CH_3$; $V^1 = 2$ -Cl; $V^2 = 4$ -Cl.

Tabelle 12: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$X = C_2H_5; Z = C_2H_5; V^1 = 2\text{-C1}; V^2 = 4\text{-C1}.$$

Tabelle 13: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$X = CH_3; Z = CH_3; V^1 = 4-CF_3; V^2 = H.$$

Tabelle 14: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$X = C_2H_5$$
; $Z = CH_3$; $V^1 = 4-CF_3$; $V^2 = H$.

10 Tabelle 15: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$X = C_2H_5; Z = C_2H_5; V^1 = 4-CF_3; V^2 = H.$$

Tabelle 16: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$X = CH_3$$
; $Z = CH_3$; $V^1 = 4-CH_3$; $V^2 = H$.

<u>Tabelle 17:</u> A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben $X = C_2H_5$; $Z = CH_3$; $V^1 = 4-CH_3$; $V^2 = H$.

Tabelle 18: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$X = C_2H_5; Z = C_2H_5; V^1 = 4-CH_3; V^2 = H.$$

Tabelle 19: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$X = CH_3$$
; $Z = CH_3$; $V^1 = 4$ -OCH₃; $V^2 = H$.

25 Tabelle 20: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$X = C_2H_5$$
; $Z = CH_3$; $V^1 = 4$ -OCH₃; $V^2 = H$.

Tabelle 21: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$X = C_2H_5; Z = C_2H_5; V^1 = 4\text{-OCH}_3; V^2 = H.$$

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-2-a) genannt:

$$\begin{array}{c|c} A & OH & X \\ B & O & Z \end{array}$$

5 <u>Tabelle 22:</u> $X = CH_3$, $Z = CH_3$, $V^1 = H$, $V^2 = H$.

A	В
CH ₃	Н
C ₂ H ₅	Н
C₃H ₇	Н
i-C ₃ H ₇	Н
C ₄ H ₉	Н
i-C ₄ H ₉	Н
s-C ₄ H ₉	Н
t-C ₄ H ₉	Н
CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃
C ₃ H ₇	CH ₃
i-C ₃ H ₇	CH ₃
C ₄ H ₉	CH ₃
i-C ₄ H ₉	CH ₃
s-C ₄ H ₉	CH ₃
t-C ₄ H ₉	CH ₃

Fortsetzung Tabelle 22:

A	В	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	
Δ_	CH ₃	
	CH ₃	
	CH ₃	
-(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₄ -		
-(CH ₂) ₅ -		
-(CH ₂) ₆ -		
-(CH ₂) ₇ -		
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		
-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -		
-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -		
-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -		
-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		
(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		

Fortsetzung Tabelle 22:

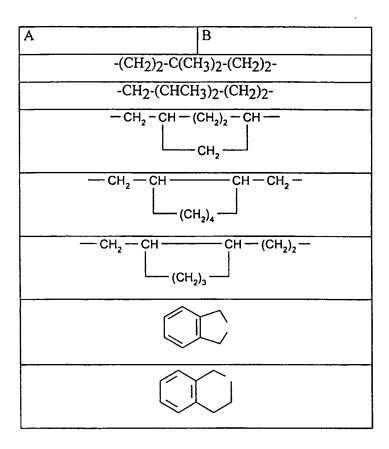


Tabelle 23: A und B wie in Tabelle 22 angegeben $X = C_2H_5$; $Z = CH_3$; $V^1 = H$; $V^2 = H$.

5 <u>Tabelle 24:</u> A und B wie in Tabelle 22 angegeben $X = C_2H_5$; $Z = C_2H_5$; $V^1 = H$; $V^2 = H$.

Tabelle 25: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$X = CH_3$$
; $Z = CH_3$; $V^1 = 4$ -Cl; $V^2 = H$.

<u>Tabelle 26:</u> A und B wie in Tabelle 22 angegeben $X = C_2H_5$; $Z = CH_3$; $V^1 = 4$ -Cl; $V^2 = H$.

Tabelle 27: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$X = C_2H_5$$
; $Z = C_2H_5$; $V^1 = 4$ -Cl; $V^2 = H$.

Tabelle 28: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$X = CH_3; Z = CH_3; V^1 = 3-Cl; V^2 = H.$$

Tabelle 29: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$X = C_2H_5$$
; $Z = CH_3$; $V^1 = 3$ -Cl; $V^2 = H$.

10 Tabelle 30: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$X = C_2H_5; Z = C_2H_5; V^1 = 3-Cl; V^2 = H.$$

Tabelle 31: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$X = CH_3$$
; $Z = CH_3$; $V^1 = 4-CF_3$; $V^2 = H$.

<u>Tabelle 32:</u> A und B wie in Tabelle 22 angegeben $X = C_2H_5$; $Z = CH_3$; $V^1 = 4-CF_3$; $V^2 = H$.

Tabelle 33: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$X = C_2H_5; Z = C_2H_5; V^1 = 4-CF_3; V^2 = H.$$

Tabelle 34: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$X = CH_3$$
; $Z = CH_3$; $V^1 = 2$ -Cl; $V^2 = 4$ -Cl.

25 Tabelle 35: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$X = C_2H_5; Z = CH_3; V^1 = 2-Cl; V^2 = 4-Cl.$$

Tabelle 36: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$X = C_2H_5$$
; $Z = C_2H_5$; $V^1 = 2$ -Cl; $V^1 = 4$ -Cl.

Tabelle 37: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$X = CH_3$$
; $Z = CH_3$; $V^1 = 4-CH_3$; $V^2 = H$.

PCT/EP99/01029 - 75 -

Tabelle 38: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$X = C_2H_5$$
; $Z = CH_3$; $V^1 = 4$ - CH_3 ; $V^2 = H$.

5 Tabelle 39: A und B wie in Tabelle 22 angegeben $X = C_2H_5$; $Z = C_2H_5$; $V^1 = 4-CH_3$; $V^2 = H$.

> Tabelle 40: A und B wie in Tabelle 22 angegeben $X = CH_3$; $Z = CH_3$; $V^1 = 4-OCH_3$; $V^2 = H$.

Tabelle 41: A und B wie in Tabelle 22 angegeben $X = C_2H_5$; $Z = CH_3$; $V^1 = 4$ -OCH₃; $V^2 = H$.

10

20

Tabelle 42: A und B wie in Tabelle 22 angegeben $X = C_2H_5$; $Z = C_2H_5$; $V^1 = 4$ -OCH₃; $V^2 = H$. 15

Verwendet man gemäß Verfahren (A) N-[(2-Methyl-4-phenyl)-phenylacetyl]-1-amino-cyclohexan-carbonsäureethylester als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (B) O-[(2-Chlor-4-(4-chlor)-phenyl)-phenylacetyll-2-hydroxyisobuttersäureethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

10

15

Verwendet man gemäß Verfahren (C) 2-[(2,6-Dimethyl-4-phenyl)-phenyl]-4-(4-methoxy)-benzylmercapto-4-methyl-3-oxo-valeriansäure-ethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D-α) (Chlorcarbonyl)-3-[(2-chlor-6-methyl-4-(4-methyl)-phenyl))-phenyl]-keten und 1,2-Diazacyclopentan als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D-ß) 3-[2-Methyl-4-(3-chlor-phenyl)]-phenylmalonsäurediethylester und 1,2-Diazacyclopentan als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

10

$$CH_3 CO_2C_2H_5 + HN 1. Base 2. HCI CI CH_3$$

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (E) (Chlorcarbonyl)-2-[(2-ethyl-6-methyl-(4-trifluormethoxy-phenyl))-phenyl]-keten und Aceton als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (F) (Chlorcarbonyl)-2-[(2,6-dimethyl-4-phenyl)-phenyl]-keten und Thiobenzamid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (G) 5-[(2-Chlor-6-methyl-4-phenyl)-phenyl]-2,3-tetramethylen-4-oxo-valeriansäureethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (H) 5-[(2,6-Dichlor-4-phenyl)-phenyl]-2,2-dimethyl-5-oxo-hexansäure-ethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$H_3C$$
 $CO_2C_2H_5$
 CI
 H_3C
 CI
 H_3C
 CI
 O
 CI

Verwendet man gemäß Verfahren (I) 3-[(2,6-Dimethyl-4-brom)-phenyl]-4,4-(pentamethylen)-pyrrolidin-2,4-dion und 4-Chlorphenylboronsäure als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (Jα) 3-[(2-Chlor-4-(3-chlor-phenyl))-phenyl]-5,5-dimethylpyrrolidin-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

10

15

Verwendet man gemäß Verfahren (J) (Variante ß) 3-[(2-Ethyl-4-(4-methoxy-phenyl))-phenyl]-4-hydroxy-5-phenyl- Δ^3 -dihydrofuran-2-on und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$\begin{array}{c|c} CH_3 \\ OH \\ OC_2H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{c} H_3C\text{-}CO \\ Base \end{array} \qquad \begin{array}{c} H_3C\text{-}CO \\ C_2H_5 \end{array}$$

Verwendet man gemäß Verfahren (K) 8-[(2,6-Diethyl-4-phenyl)-phenyl]-1,6-diaza-bicyclo-(4,3,0^{1,6})-nonan-7,9-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$\begin{array}{c|c}
O \\
HO \\
N \\
N \\
O \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
O \\
C_2H_5 \\
O - C_2H_5 \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
O \\
C_2H_5 - O - (CH_2)_2 - O - C - O \\
N \\
N \\
O \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
O \\
C_2H_5 \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
C_2H_5 \\
\end{array}$$

Verwendet man gemäß Verfahren (L), 3-[(2-Chlor-4-(4-fluor-phenyl))-phenyl]-4-hydroxy-5-methyl-6-(3-pyridyl)-pyron und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf folgendermaßen wiedergegeben werden:

10

15

Verwendet man gemäß Verfahren (M) 2-[(2,6-Dimethyl-4-(4-methyl-phenyl))-phenyl]-5,5-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukt, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (N) 2-[(2-Methyl-4-phenyl)-phenyl]-4-hydroxy-5,5-dimethyl-Δ³-dihydrofuran-2-on und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-tri-fluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (O) 3-[(2-Trifluormethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl))-phenyl]-5-cyclopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$H_3C$$
 H_3C
 H_3C

Verwendet man gemäß Verfahren (P) Variante α 3-[(2-Methyl-4-(3-trifluormethyl-phenyl))-phenyl]-4-hydroxy-5-tetramethylen- Δ^3 -dihydro-furan-2-on und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$\begin{array}{c} OH CH_3 \\ O - C - N \\ C_2H_5 \\ O \\ O \\ CF_3 \\ \end{array}$$

Verwendet man gemäß Verfahren (P) Variante ß 3-[(2-Chlor-4-phenyl)-phenyl]-5methyl-pyrrolidin-2,4-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)

in welcher

5

A, B, D, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

Man erhält die Acylaminosäureester der Formel (II) beispielsweise, wenn man Aminosäurederivate der Formel (XXIII)

$$\begin{array}{c}
A \\
B
\end{array}$$
NH
(XXIII)

in welcher

15

A, B, R⁸ und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXIV)

20

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

5 acyliert (Chem. Reviews <u>52</u>, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. <u>6</u>, 341-5, 1968)

oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (XXV)

10

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

Die Verbindungen der Formel (XXV)

in welcher

20

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXV), wenn man Aminosäuren der Formel (XXVI)

5 in welcher

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXIV)

10

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

15 Hal für Chlor oder Brom steht,

beispielsweise nach Schotten-Baumann acyliert (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 505).

- Die Verbindungen der Formel (XXIV) sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren darstellen (s. z.B. H. Henecka, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 8, S. 467-469 (1952)).
- Man erhält die Verbindungen der Formel (XXIV) beispielsweise, indem man substituierte Phenylessigsäuren der Formel (XXVII)

PCT/EP99/01029

$$Y \longrightarrow X$$
 CO_2H
(XXVII)

in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

5

10

15

20

25

mit Halogenierungsmitteln (z.B. Thionylchlorid, Thionylbromid, Oxalylchlorid, Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphorpentachlorid) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. gegebenenfalls chlorierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Methylenchlorid) bei Temperaturen von -20°C bis 150°C, bevorzugt von -10°C bis 100°C, umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (XXIII) und (XXVI) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen (siehe z.B. Compagnon, Miocque Ann. Chim. (Paris) [14] 5, S. 11-22, 23-27 (1970)).

Die substituierten cyclischen Aminocarbonsäuren der Formel (XXVIa), in der A und B einen Ring bilden, sind im allgemeinen nach der Bucherer-Bergs-Synthese oder nach der Strecker-Synthese erhältlich und fallen dabei jeweils in unterschiedlichen Isomerenformen an. So erhält man unter den Bedingungen der Bucherer-Bergs-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als β bezeichnet), in welchen die Reste R und die Carboxylgruppe äquatorial stehen, während nach den Bedingungen der Strecker-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als α bezeichnet) anfallen, bei denen die Aminogruppe und die Reste R äquatorial stehen.

R H CO₂H NH₂

Bucherer-Bergs-Synthese

Strecker-Synthese

(B-Isomeres)

(\alpha-Isomeres)

5 (L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961); J.T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. <u>53</u>, 3339 (1975).

Weiterhin lassen sich die bei dem obigen Verfahren (A) verwendeten Ausgangsstoffe der Formel (II)

10

in welcher

A, B, D, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

herstellen, wenn man Aminonitrile der Formel (XXVIII)

$$H - N C \equiv N$$
 (XXVIII)

in welcher

20

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXIV)

in welcher

5

X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,

zu Verbindungen der Formel (XXIX)

$$Y = \bigvee_{Z} \bigvee_{O} \bigvee_{N} c \equiv_{N}$$

$$(XXIX)$$

10

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 umsetzt,

und diese anschließend einer sauren Alkoholyse unterwirft.

Die Verbindungen der Formel (XXIX) sind ebenfalls neu.

20

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) als Ausgangstoffe benötigten Verbindungen der Formel (III)

A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

5

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

- 10 So erhält man die Verbindungen der Formel (III) beispielsweise, wenn man
 - 2-Hydroxycarbonsäureester der Formel (XXX)

$$\begin{array}{c}
A \\
B
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CO_2R^8 \\
\end{array}$$
(XXX)

in welcher

A, B und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXIV)

20

in welcher

X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben, acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953)).

Weiterhin erhält man Verbindungen der Formel (III), wenn man substituierte Phenylessigsäuren der Formel (XXVII)

$$\begin{array}{c} X \\ Y - \begin{array}{c} \\ \\ Z \end{array} \end{array} CO_2H \\ (XXVII) \end{array}$$

10 in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit α-Halogencarbonsäureestern der Formel (XXXI)

15

$$\begin{array}{c|c} A & CO_2R^8 \\ \hline \\ B & Hal \end{array}$$
 (XXXI)

in welcher

A, B und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

20

Hal für Chlor oder Brom steht,

alkyliert.

25 Die Verbindungen der Formel (XXVII) sind neu.

Die Verbindungen der Formel (XXXI) sind bekannt und überwiegend käuflich.

Beispielsweise erhält man die Verbindungen der Formel (XXVII),

$$\begin{array}{c} X \\ Y - \swarrow \\ Z \end{array} CO_2 H \\ (XXVII) \end{array}$$

5

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 α) wenn man Verbindungen der Formel (XXVII-a)

$$Y' \longrightarrow X$$
 CH_2-CO_2H (XXVII-a)

in welcher

15

 $X \ \mathsf{und} \ Z$

die oben angegebene Bedeutung haben,

Y'

für Chlor oder Brom, bevorzugt für Brom steht,

mit Boronsäuren der Formel (XII)

20

$$Y-B < OH$$
 (XII)

in welcher

Y die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators (bevorzugt eines Palladiumkomplexes, wie z.B. Palladium-tetrakis(triphenylphosphin)) umsetzt oder

5

ß) wenn man Phenylessigsäureester der Formel (XXXII)

$$Y \longrightarrow CO_2R^8$$
 (XXXII)

in welcher

10

X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart von Säuren oder Basen, in Gegenwart eines Lösungsmittels unter allgemein bekannten Standardbedingungen verseift oder

15

γ) wenn man Phenylessigsäuren der Formel (XXVII-b)

$$(HO)_2B$$
 CH_2-CO_2H $(XXVII-b)$

in welcher

20

X und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Halogenverbindungen der Formel (XXXIII),

25

Y-Hal

(XXXIII)

Y die oben angegebene Bedeutung hat und

5

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators (bevorzugt eines der oben genannten Palladiumkomplexe) umsetzt.

10

15

Die Verbindungen der Formeln (XII) und (XXXIII) sind bekannt, teilweise käuflich oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen. Die Phenylessigsäuren der Formel (XXVII-a) sind teilweise aus WO 96/35 664 und WO 97/02 243 bekannt oder lassen sich nach den dort beschriebenen Verfahren herstellen.

Die Verbindungen der Formeln (XXVII-b) und (XXXII) sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXVII-b)

20

$$(HO)_2B$$
 CH_2 - CO_2H $(XXVII-b)$

in welcher

X und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

25

beispielsweise, wenn man Phenylessigsäuren der Formel (XXVII-a)

$$Y' \longrightarrow X$$
 CH_2-CO_2H (XXVII-a)

X, Y' und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

5

mit Lithiumverbindungen der Formel (XXXIV)

in welcher

 R^{21} für C_1 - C_8 -Alkyl oder Phenyl, bevorzugt für n- C_4H_9 steht,

und Boronsäureestern der Formel (XXXV)

15

25

$$B(OR^8)_3$$
 (XXXV)

in welcher

20 R⁸ die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Die Verbindungen der Formeln (XXXIV) und (XXXV) sind käufliche Verbindungen.

Die Verbindungen der Formel (XXXII)

$$Y \xrightarrow{X}_{CO_2R^8} (XXXII)$$

X. Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält man beispielsweise,

wenn man Phenylessigsäureester der Formel (XXXII-a)

$$Y' - \bigvee_{Z}^{X} CO_2R^8$$
 (XXXII-a)

10

5

in welcher

 R^8 , X, Y' und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

15 mit Boronsäuren der Formel (XII)

$$Y-B < OH$$
 (XII)

in welcher

20 Y die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators (bevorzugt eines der oben genannten Palladiumkomplexe) umsetzt.

Die Phenylessigsäureester der Formel (XXXII-a) sind teilweise aus den Anmeldungen WO 96/35 664 und WO 97/02 243 bekannt oder lassen sich nach den dort beschriebenen Verfahren herstellen.

Die bei dem obigen Verfahren (C) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (IV)

$$\begin{array}{c|c}
 & S & CO \\
 & W & B & X \\
 & & O & Z & Y
\end{array}$$
(IV)

in welcher

10

A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

15 Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (IV) beispielsweise, wenn man

substituierte Phenylessigsäureester der Formel (XXXII)

20

$$Y - \underbrace{\hspace{1cm} X \\ CO_2 R^6}_{Z}$$
 (XXXII)

in welcher

X, Y, R⁸ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit 2-Benzylthio-carbonsäurehalogeniden der Formel (XXXVI)

5

in welcher

A, B und W die oben angegebenen Bedeutungen haben und

10 Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

in Gegenwart von starken Basen acyliert (siehe z.B. M.S. Chambers, E.J. Thomas, D.J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228).

Die Verbindungen der Formel (XXXII) sind neu. Man erhält Verbindungen der Formel (XXXII) beispielsweise, wenn man Verbindungen der Formel (XXVII)

$$Y \longrightarrow X CO_2H$$
 (XXVII)

20 in welcher

25

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart von Alkoholen und wasserentziehenden Mitteln (z.B. konz. Schwefelsäure) verestert,

oder Alkohole mit Verbindungen der Formel (XXIV)

5 in welcher

X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben

acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953)).

10

Die Benzylthio-carbonsäurehalogenide der Formel (XXXVI) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (J. Antibiotics (1983), <u>26</u>, 1589).

Die bei den obigen Verfahren (D), (E) und (F) als Ausgangsstoffe benötigten Halogencarbonylketene der Formel (V) sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip allgemein bekannten Methoden herstellen (vgl. beispielsweise Org. Prep. Proced. Int., 7, (4), 155-158, 1975 und DE 1 945 703). So erhält man z.B. die Verbindungen der Formel (V)

20

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

wenn man

5 substituierte Phenylmalonsäuren der Formel (XXXVII)

in welcher

10 X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Säurehalogeniden, wie beispielsweise Thionylchlorid, Phosphor(V)chlorid, Phosphor(III)chlorid, Oxalylchlorid, Phosgen oder Thionylbromid gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie beispielsweise Dimethylformamid, Methyl-Sterylformamid oder Triphenylphosphin und gegebenenfalls in Gegenwart von Basen wie z.B. Pyridin oder Triethylamin, umsetzt.

Die substituierten Phenylmalonsäuren der Formel (XXXVII) sind neu. Sie lassen sich nach allgemein bekannten Verfahren herstellen (vgl. z.B. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 517 ff, EP-A-528 156, WO 96/35 664, WO 97/02 243).

So erhält man Phenylmalonsäuren der Formel (XXXVII)

$$Y \xrightarrow{X} CO_2H$$

$$CO_2H$$

$$(XXXVII)$$

15

20

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5 wenn man Phenylmalonsäureester der Formel (VI)

$$Y \xrightarrow{X} CO_2R^8$$

$$CO_2R^8$$

$$(VI)$$

in welcher

10 X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

zunächst in Gegenwart einer Base und einem Lösungsmittel verseift und anschließend vorsichtig ansäuert (EP-528 156, WO 96/35 664, WO 97/02 243).

15 Die Malonsäureester der Formel (VI)

$$Y \xrightarrow{X} CO_2R^8$$

$$CO_2R^8$$
(VI)

in welcher

20 X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu.

(VII),

Sie lassen sich nach allgemein bekannten Methoden der Organischen Chemie darstellen (vgl. z.B. Tetrahedron Lett. 27, 2763 (1986) und Organikum VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 587 ff.).

Die für das erfindungsgemäße Verfahren (D) als Ausgangsstoffe benötigten Hydrazine der Formel (VII)

A-NH-NH-D

10 in welcher

15

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind teilweise bekannt und/oder nach literaturbekannten Methoden herstellbar (vgl. beispielsweise Liebigs Ann. Chem. 585, 6 (1954); Reaktionen der organischen Synthese, C. Ferri, Seite 212, 513; Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1978; Liebigs Ann. Chem. 443, 242 (1925); Chem. Ber. 98, 2551 (1965), EP-508 126).

Die für das erfindungsgemäße Verfahren (E) als Ausgangsstoffe benötigten

Carbonylverbindungen der Formel (VIII)

in welcher

25 A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

oder deren Silylenolether der Formel (VIIIa)

PCT/EP99/01029

5

in welcher

A, D und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind käufliche, allgemeine bekannte oder nach bekannten Verfahren zugängliche Verbindungen.

Die Herstellung der zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) als

Ausgangsstoffe benötigten Ketensäurechloride der Formel (V) wurden bereits oben
beschrieben. Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F)
benötigten Thioamide der Formel (IX)

in welcher

20

A die oben angegebene Bedeutung hat,

sind allgemein in der Organischen Chemie bekannte Verbindungen.

Die bei dem obigen Verfahren (G) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (X)

$$R^8O_2C$$
 Q^1
 Q^2
 CO
 X
 Z
 X
 Z
 Y

A, B, Q¹, Q², X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu.

5

15

20

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Man erhält die 5-Aryl-4-ketocarbonsäureester der Formel (X) beispielsweise, wenn man 5-Aryl-4-ketocarbonsäuren der Formel (XXXVIII)

in welcher

X, Y, Z, A, B, Q¹ und Q² die oben angegebene Bedeutung haben,

verestert (vgl. z.B. Organikum, 15. Auflage, Berlin, 1977, Seite 499) oder alkyliert (siehe Herstellungsbeispiel).

Die 5-Aryl-4-ketocarbonsäuren der Formel (XXXVIII)

$$Y \xrightarrow{Z \qquad Q^1 \qquad Q^2} CO_2H \qquad (XXXVIII)$$

5

20

A, B, Q1, Q2, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu, lassen sich aber nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen (siehe Herstellungsbeispiel).

Man erhält die 5-Aryl-4-ketocarbonsäuren der Formel (XXXVIII) beispielsweise, wenn man 2-Phenyl-3-oxo-adipinsäureester der Formel (XXXIX)

$$\begin{array}{c|c}
X & CO_2R^{B'} \\
Q^1 & Q^2 \\
\hline
Q & A & B
\end{array}$$

$$CO_2R^B \qquad (XXXIX)$$

in welcher

15 A, B, D¹, D², X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben und

R⁸ und R^{8'} für Alkyl (insbesondere C₁-C₈-Alkyl) stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base oder Säure decarboxyliert (vgl. z.B. Organikum, 15. Auflage, Berlin, 1977, Seite 519 bis 521).

Die Verbindungen der Formel (XXXIX)

(XLI)

$$Y \xrightarrow{\begin{array}{c} X \\ Q^1 \\ Q^1 \\ Q \end{array}} CO_2R^8$$
 (XXXIX)

in welcher

A, B, Q¹, Q², X, Y, Z, R⁸, R^{8'} die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu.

5

20

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXXIX) beispielsweise,

wenn man Dicarbonsäurehalbesterchloride der Formel (XL),

in welcher

15 A, B, Q¹, Q² und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

oder Carbonsäureanhydride der Formel (XLI)

A, B, Q1 und Q2 die oben angegebene Bedeutung haben,

5 mit einem Phenylessigsäureester der Formel (XXXII)

in welcher

10 X, Y, Z und R^{8'} die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base acyliert (vgl. z.B. M.S. Chambers, E. J. Thomas, D.J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228, vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

15

Die Verbindungen der Formeln (XL) und (XLI) sind teilweise bekannte Verbindungen der Organischen Chemie und/oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen.

Die bei dem obigen Verfahren (H) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (XI)

$$Q^3$$
 Q^4
 Q^5
 Q^6
 Q^6

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

5 sind neu.

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Man erhält die 6-Aryl-5-ketocarbonsäureester der Formel (XI) beispielsweise, wenn man 6-Aryl-5-ketocarbonsäuren der Formel (XLII)

in welcher

15 A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

verestert, (vgl. z.B. Organikum, 15. Auflage, Berlin, 1977, Seite 499 und Herstellungsbeispiel).

20 Die 6-Aryl-5-ketocarbonsäuren der Formel (XLII)

in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen, beispielsweise wenn man

5 substituierte 2-Phenyl-3-oxo-heptandisäureester der Formel (XLIII)

$$\begin{array}{c|c}
CO_{2}R^{8'} \\
X & Q^{6} & Q^{5} & Q^{4} \\
Q^{6} & Q^{5} & Q^{4}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CO_{2}R^{8} \\
CO_{2}R^{8}
\end{array}$$
(XLIII)

in welcher

10 A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben und

R8 und R8' für Alkyl (bevorzugt C1-C6-Alkyl), stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base oder Säure verseift und decarboxyliert (vgl. z.B. Organikum, 15. Auflage, Berlin, 1977, Seite 519 bis 521 und Herstellungsbeispiel).

Die Verbindungen der Formel (XLIII)

$$\begin{array}{c|c}
CO_{2}R^{B^{c}} \\
X Q^{6} Q^{5} Q^{4} \\
Q A B CO_{2}R^{B}
\end{array}$$
(XLIII)

20 in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y, Z, R⁸ und R⁸' die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu. Sie sind erhältlich,

wenn man Dicarbonsäureanhydride der Formel (XLIV),

5

$$Q^3$$
 A B Q^4 Q^5 Q^6 Q^6 Q^8 Q^8 Q^8 Q^8

in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵ und Q⁶ die oben angegebene Bedeutung haben,

10

mit einem substituierten Phenylessigsäureester der Formel (XXXII)

$$Y - \bigvee_{Z} OR^{8'}$$
 (XXXII)

in welcher

15

X, Y, Z und R8' die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base kondensiert.

Die Verbindungen der Formel (XLIV) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen.

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

Die Verbindungen der Formel (XXXII) wurden bereits bei den Vorstufen für das Verfahren (B) beschrieben. Weiterhin erhält man Verbindungen der Formel (XXXII), indem man substituierte 1,1,1-Trichlor-2-phenylethane der Formel (XLV)

$$Y - \underbrace{ \begin{array}{c} X \\ \\ CCI_3 \end{array}}$$
 (XLV)

5

in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

10

zunächst mit Alkoholaten (z.B. Alkalimetallalkoholaten wie Natriummethylat oder Natriumethylat) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. dem vom Alkoholat abgeleiteten Alkohol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt zwischen 20°C und 120°C, und anschließend mit einer Säure (bevorzugt eine anorganische Säure wie z.B. Schwefelsäure) bei Temperaturen zwischen -20°C und 150°C, bevorzugt 0°C und 100°C, umsetzt (vgl. DE 3 314 249).

15

Die Verbindungen der Formel (XLV) sind neu, sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen.

20

Man erhält die Verbindungen der Formel (XLV) beispielsweise, wenn man Aniline der Formel (XLVI)

$$\begin{array}{c} X \\ Y \longrightarrow \begin{array}{c} X \\ NH_2 \end{array} \qquad (XLVI) \end{array}$$

in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

5 in Gegenwart eines Alkylnitris der Formel (XLVII)

in welcher

10

R²¹ für Alkyl, bevorzugt C₁-C₆-Alkyl steht,

in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. eines aliphatischen Nitrils wie Acetonitril) bei einer Temperatur von -20°C bis 80°C, bevorzugt 0°C bis 60°C, mit Vinylidenchlorid (CH₂=CCl₂) umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (XLVII) sind bekannte Verbindungen der Organischen chemie. Kupfer(II)-chlorid und Vinylidenchlorid sind lange bekannt und käuflich.

20

15

Die Verbindungen der Formel (XLVI) sind neu.

Man erhält beispielsweise Verbindungen der Formel (XLVI)

$$Y - \bigvee_{Z}^{X} NH_{2} \qquad (XLVI)$$

25

in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

wenn man Aniline der Formel (XLVI-a)

5

$$Y' \longrightarrow X$$
 Z
 NH_2
 $(XLVI-a)$

in welcher

- 10 X und Z die oben angegebene Bedeutung haben,
 - Y' für Halogen (bevorzugt für Brom) steht

mit Boronsäuren der Formel (XII)

15

in welcher

20 Y die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators (bevorzugt eines Palladiumkomplexes, wie z.B. Palladium-tetrakis(triphenylphosphin) umsetzt.

Die bei dem obigen Verfahren (I) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formeln (I-1'a) bis (I-8'-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X und Z die

oben angegebene Bedeutung haben und Y' für Chlor und Brom, bevorzugt für Brom steht, sind teilweise bekannt (WO 96/35 664, WO 97/02 243) oder lassen sich gemäß den dort beschriebenen Verfahren oder nach Verfahren (A) bis (H) herstellen.

5 Die Boronsäuren der Formel (XII)

in welcher

10 Y die oben angegebene Bedeutung hat,

sind teilweise käuflich oder lassen sich nach allgemein bekannten Verfahren in einfacher Weise herstellen.

- Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (J), (K), (L), (M), (N), (O) und (P) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (XIII), Carbonsäureanhydride der Formel (XIV), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethioester der Formel (XV), Chlormonothioameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (XVI), Sulfonsäurechloride der Formel (XVII), Phosphorverbindungen der Formel (XVIII) und Metallhydroxide, Metallalkoxide oder Amine der Formel (XIX) und (XX) und Isocyanate der Formel (XXI) und Carbamidsäurechloride der Formel (XXII) sind allgemein bekannte Verbindungen der Organischen bzw. Anorganischen Chemie.
- Die Verbindungen der Formeln (VII), (VIII), (IX), (XIII) bis (XXIII), (XXVI), (XXVIII), (XXXVI), (XXXVI), (XLI) und (XLVI-a) sind darüber hinaus aus den eingangs zitierten Patentanmeldungen bekannt und/oder lassen sich nach den dort angegebenen Methoden herstellen.

10

15

20

Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (II), in welcher A, B, D, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C8-C10)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

25

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

10

15

20

25

30

Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (II) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (B) ist dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (III), in welcher A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol eingesetzt werden.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natrium-

10

15

20

25

hydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (B) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (III) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (IV) in welcher A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Säure und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels intramolekular cyclisiert.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform, Ethylenchlorid, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

Gegebenenfalls kann auch die eingesetzte Säure als Verdünnungsmittel dienen.

Als Säure können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen anorganischen und organischen Säuren eingesetzt werden wie z.B. Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Alkyl-, Aryl- und Haloalkylsulfonsäuren, insbesondere halogenierte Alkylcarbonsäuren wie z.B. Trifluoressigsäure.

5

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

10

15

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (IV) und die Säure z.B. in äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch gegebenenfalls auch möglich, die Säure als Lösungsmittel oder als Katalysator zu verwenden.

Die Verfahren (D-α) und (D-β) sind dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (V) oder (VI), in welchen X, Y, Z, R⁸ und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben mit Verbindungen der Formel (VII), in welcher A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (D-α) und (D-β) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie, nur im Fall, daß Verbindungen der Formel (VI)

10

15

20

25

30

eingesetzt werden, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

Als Base kommen in dem Fall, daß Verbindungen der Formel (V) eingesetzt werden, anorganische Basen, insbesondere Alkali- oder Erdalkalicarbonate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Calciumcarbonat sowie organische Basen wie beispielsweise Pyridin oder Triethylamin in Betracht und in dem Fall, daß Verbindungen der Formel (VI) eingesetzt werden, Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)-ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) in Betracht, ferner Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium, Alkalimmetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat und Kalium-tert.-butylat.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (D-α) und (D-ß) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 150°C.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (D-α) und (D-β) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (D-α) und (D-β) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (V) und (VII) oder (VI) und (VII) und die gegebenenfalls eingesetzte deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

PCT/EP99/01029 WO 99/43649

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Carbonylverbindungen der Formel (VIII) oder deren Enolether der Formel (VIII-a) mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

5

10

15

30

- 118 -

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (E) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid oder N-Methyl-pyrrolidon.

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante E) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin.

- 20 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante E) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 220°C.
- Das erfindungsgemäße Verfahren (E) wird zweckmäßigerweise unter Normaldruck 25 durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (VIII) und (V), in welchen A, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht, und gegebenenfalls die Säureakzeptoren im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist WO 99/43649 PCT/EP99/01029

jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) zu verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Thioamide der Formel (IX) mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

5

10

20

25

Als Verdünnungsmittel können bei der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante F) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon.

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 220°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) wird zweckmäßigerweise unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (IX) und (V), in welchen A, X, Y und Z die

oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht und gegebenenfalls die Säureakzeptoren im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) zu verwenden.

5

10

15

20

25

30

Das Verfahren (G) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (X), inw elcher A, B, Q¹, Q², X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (G) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

Als Basen (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (G) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetall-alkoholate, wie Natriummethylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (G) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -75°C und 250°C, vorzugsweise zwischen -50°C und 150°C.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren (G) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

10

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (G) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (X) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

15

Das Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (XI), in welcher A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Basen einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

20

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (H) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

25

Als Basen (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden.

10

15

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetall-alkoholate, wie Natrium-methylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (H) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

- Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (XII) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.
- Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) sind Palladium(0)-Komplexe als Katalysator geeignet. Eingesetzt wird beispielsweise Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium. Es eignen sich auch Palladium(II)-Verbindungen wie Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid.
- 30 Als Säureakzeptoren zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) kommen anorganische oder organische Basen in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise

Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydroxide, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium-, Barium- oder Ammoniumhydroxid, Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Ammoniumacetat, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumcarbonat, Natriumhydrogen- oder Kaliumhydrogencarbonat, Alkalifluoride, wie beispielsweise Kaliumfluorid, Cäsiumfluorid, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N.N-Dimethylbenzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

10

15

20

5

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) kommen Wasser, organische Lösungsmittel und beliebige Mischungen davon in Betracht. Beispielhaft seien genannt: aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Xylol oder Toluol, Dicalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlor-, Trichlorethan oder Tetrachlorethylen; Ether, wie Diethyl-, Diisopropyl-, Methyl-t-butyl-, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether oder Anisol; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, iso-, sek.- oder tert.-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonomethylether; Wasser.

25 Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (I) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Tempe-

raturen zwischen 0°C und +140°C, bevorzugt zwischen 50°C und +100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) werden Boronsäure der Formel (XII) und Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) im molaren 30 Verhältnis 1:1 bis 3:1, vorzugsweise 1:1 bis 2:1 eingesetzt. Vom Katalysator setzt WO 99/43649 PCT/EP99/01029

man im allgemeinen 0,005 bis 0,5 Mol, vorzugsweise 0,01 Mol bis 0,1 Mol pro Mol der Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) ein. Die Base setzt man im allgemeinen in einem Überschuß ein.

Das Verfahren (J-α) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (XIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (J-α) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zuläßt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

20

25

15

10

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (J-α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (J-α) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (J-α) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (XIII) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

10

Das Verfahren (J-ß) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XIV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

15

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (J-ß) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuß eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

20

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (J-ß) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen.

25

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (J-ß) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

30

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (J-B) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) und das Carbonsäureanhydrid der

Formel (XIV) im allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

- Im allgemeinen geht man so vor, daß man Verdünnungsmittel und im Überschuß vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.
- Das Verfahren (K) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethiolestern der Formel (XV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.
- Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (K) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetalloxide, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

25

30

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (K) alle gegenüber den Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethiolestern inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (K) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und eines Säurebindemittels, so liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (K) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

10

15

20

5

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (K) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (XV) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

- Das erfindungsgemäße Verfahren (L) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit Verbindungen der Formel (XVI) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.
- Beim Herstellungsverfahren (L) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (XVI) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

WO 99/43649 PCT/EP99/01029 - 128 -

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide, aber auch Halogenalkane.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-8-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

20

10

15

Das erfindungsgemäße Verfahren (M) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XVII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

25

Beim Herstellungsverfahren (M) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-1-a bis I-8-a) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid der Formel (XVII) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-8-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

20

15

10

Das erfindungsgemäße Verfahren (N) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel (XVIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

25

Beim Herstellungsverfahren (N) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formeln (I-1-e) bis (I-8-e) auf 1 Mol der Verbindungen (I-1-a) bis (I-8-a), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (XVIII) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C um.

15

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate oder Amine. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der organischen Chemie. Die Reinigung der anfallenden Endprodukte geschieht vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

- Das Verfahren (O) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden der Formel (XIX) oder Aminen der Formel (XX), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.
- Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (O) vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden.
- Das erfindungsgemäße Verfahren (O) wird im allgemeinen unter Normaldruck 30 durchgeführt.

Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (P) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit (P-α) Verbindungen der Formel (XXI) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder (P-B) mit Verbindungen der Formel (XXII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

10

20

25

5

Bei Herstellungsverfahren (P-α) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XXI) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.

15 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide.

Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden. Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

Beim Herstellungsverfahren (P-B) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XXII) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 0 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe.

15

20

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (I-1-a) bis (I-8-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp..

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

30 Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.

5 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

10

15

20

25

30

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp..

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp..

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella accidentalis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp..

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

15

20

10

5

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp..

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp..

5

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit nach Blatt- und Bodenanwendung aus.

10

Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten einzetzen, wie beispielsweise gegen die Larven des Meerrettichblattkäfers (Phaedon cochleariae), gegen die Larven der grünen Reiszikade (Nephotettix cincticeps) und gegen die Larven der grünen Pfirsichblattlaus (Myzus persicae).

15

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

20

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

25

30

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und

pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

5

10

15

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

20

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

25

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

Fungizide:

5

10

20

25

30

15 Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat, Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol,

Cyprodinil, Cyprofuram,

Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,

Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,

Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol,

Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium,

Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox,

Guazatin,

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,

Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und

10 Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

- Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,
 Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin,
 Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb,
 Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil,
 Pyroquilon, Pyroxyfur,
- 20 Quinconazol, Quintozen (PCNB),

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolylfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol,

25 Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

Uniconazol,

Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

Dagger G,

30 OK-8705,

OK-8801,

- α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- α-(2,4-Dichlorphenyl)-β-fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-
- 5 triazol-1-ethanol,
 - (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
 - (E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,
 - {2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropylester
- 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,
 - 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
 - 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
 - 1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
 - 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
- 15 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
 - 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
 - 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
 - 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
 - 2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,
- 20 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
 - 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
 - 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
 - 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
 - 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
- 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-β-D-glycopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
 - 2-Aminobutan.
 - 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
 - 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid.
- 30 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
 - 2-Phenylphenol(OPP),

- 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
- 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
- 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
- 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
- 5 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
 - 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
 - 8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,
 - 8-Hydroxychinolinsulfat,
 - 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
- bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat, cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
 - cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholinhydrochlorid,
 - Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
- 15 Kaliumhydrogencarbonat,
 - Methantetrathiol-Natriumsalz,
 - Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
 - Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
 - Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
- N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid.
 - N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
 - N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
 - N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
 - N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
- N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 - N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
 - N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,
 - N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
 - N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
- 30 N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz
 - O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate, S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat, spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,

5 Bakterizide:

15

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

10 Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap,
Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron,
Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Cis-Resmethrin,
Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Cyanophos, Cycloprene,
Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,
Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon,

Dichlorvos, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,

Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopfthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate,

Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate,

WO 99/43649 - 142 -

Flufenoxuron, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,

Granuloseviren

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

5 Imidacloprid, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin.

Kernpolyederviren

Lambda-cyhalothrin, Lufenuron

Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoxyfenozide,

Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Monocrotophos, 10

Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A,

15 Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

Quinalphos,

Ribavirin

20 Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Sulfotep, Sulprofos,

> Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thetacypermethrin, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate. Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin,

25 Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii

YI 5302

Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

30 (1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)furanyliden)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

- (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat
- 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)imin
- 2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol
- 5 2-(Acetlyoxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion
 - 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
 - 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
 - 3-Methylphenyl-propylcarbamat
 - 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol
- 10 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon
 - 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)pyridazinon
 - 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon
- 15 Bacillus thuringiensis strain EG-2348
 - Benzoesäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid
 - Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-ylester
 - [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid
- 20 Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin
 - N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid
- 25 N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-nitro-guanidin
 - N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid
 - N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid
 - O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat
- 30 Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

15

10

5

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

30 <u>Dikotyle Unkräter der Gattungen:</u> Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca,

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotola, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

5

<u>Dikotyle Kulturen der Gattungen:</u> Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cycnodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera, Aegilops, Phalaris.

15

20

25

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Sachharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung, z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Wiedeflächen sowie zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

- 146 -

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeigen starke herbizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei Anwendung auf dem Boden und auf oberirdische Pflanzenteile. Sie eignen sich in gewissem Umfang auch zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

10

15

20

25

30

5

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Acetochlor, Acifluorfen(-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim(-sodium), Ametryne, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Benazolin(-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron(-methyl), Bentazon, Benzofenap, Benzoylprop(-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac(-sodium), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butroxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone(-ethyl), Chlomethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron(-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cini-Cinmethylin, Cinosulfuron, Clethodim, don(-ethyl), Clodinafop(-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron(-methyl), Cloransulam(methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop(-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Desmedipham, Diallate, Dicamba, Diclofop(-methyl), Diclosulam, Diethatyl(-ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epoprodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron(-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop(-P-ethyl), Flamprop(-isopropyl), Flamprop(-isopropyl-L), Flamprop(-methyl), Flazasulfuron, Fluazifop(-Pbutyl), Fluazolate, Flucarbazone, Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac(-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen(-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurpyrsulfuron(-methyl, -sodium),

5

10

15

20

25

30

Flurenol(-butyl), Fluridone, Fluroxypyr(-meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet(-methyl), Fluthiamide, Fomesafen, Glufosinate(-ammonium), Glyphosate(isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop(-ethoxyethyl), Haloxyfop(-P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz(-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron, Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, MCPP, Mefenacet, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-)Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron(-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pentoxazone, Phenmedipham, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron(-methyl), Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen(-ethyl), Pyrazolate, Pyrazosulfuron(-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyriminobac(-methyl), Pyrithiobac(-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop(-P-ethyl), Quizalofop(-P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron(-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxydim, Terbuthylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron(methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron(-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin und Triflusulfuron.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt 5

10

15

20

25

30

werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp.,

Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp..

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Metasowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otabius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemaphysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

25

30

5

15

20

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und

Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

15

10

5

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

25

20

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

30 Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

5

Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

10 Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

Borstenschwänze wie

15 Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz und Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

20

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße

Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft
zu verstehen: Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege,
Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen,
Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte,
die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

10

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

20

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

25

30

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle

5

10

25

oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise - Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches durch ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

15

20

25

30

5

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällem vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder

Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch- chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

10

5

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

20

25

30

15

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner seien Insektizide, wie Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron und Triflumuron, sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolylfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octyl-isothiazolin-3-on genannt.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

PCT/EP99/01029

Beispiel

Myzus-Test

5 Lösungsmittel:

1 Gewichtsteil Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea), die stark von der Pfirsichblattlaus (Myzus persicae) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

15

10

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Blattläuse abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

<u>Tabelle</u>

pflanzenschädigende Insekten

Myzus-Test

Wirkstoff	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 6 Tagen
Bsp. I-1-a-4		
H ₃ C OH H ₃ C CI	0,1	95

PCT/EP99/01029

WO 99/43649

- 158 -

Beispiel

10

15

Nephotettix-Test

5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

> Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Reiskeimlinge (Oryza sativa) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven der Grünen Reiszikade (Nephotettix cincticeps) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Zikaden abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.

20 In diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle

pflanzenschädigende Insekten

Nephotettix-Test

Wirkstoff	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 6 Tagen
Bsp. I-1-a-3 OH ₃ C OH CI	0,1	100
Bsp. I-1-a-4 NH OH H ₃ C OH H ₃ C	0,1	100

WO 99/43649 - 160 -

Beispiel

Phaedon-Larven-Test

5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

PCT/EP99/01029

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichkäfers (Phaedon cochleariae) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

15

10

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käferlarven abgetötet wurden.

In diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle

pflanzenschädigende Insekten

Phaedon-Larven-Test

Wirkstoff	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 7 Tagen
Bsp. I-1-a-3 O H ₃ C OH CI	0,1	100
Bsp. I-1-a-4 O H ₃ C OH ₃ C OH ₄ C OH ₃ C	0,1	100

Beispiel

Post-emergence-Test

5 Lösungsmittel:

5 Gewichtsteile

Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil

Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 bis 15 cm haben, so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Nach 3 Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiiert in 5 Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

20

15

10

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

Post-emergence / Gewächshaus

25

	g ai./ha	Zuckerrüben	Avena fatua	Setaria	Sinapis
Bsp. I-1-a-2	250	20	70	100	70
	•	1		1	
	g ai./ha	Avena fatua	Setaria	Abutilon	Amaranthus
Bsp. I-1-a-4	250	90	100	80	80

Beispiel

Pre-emergence-Test

5 Lösungsmittel:

5 Gewichtsteile

Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil

Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

20

10

15

Es bedeuten:

0%

keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 %

= totale Vernichtung

25

Pre-emergence / Gewächshaus

	g ai./ha		Setaria	Amaranthus	Galium
Bsp. I-1-a-3	250	100	100	100	90

Beispiel I-1-a-1

$$CH_3$$
 OH CH_3 CI $B(OH)_2$ $Pd(PPh_3)_4$ OH_3C OH_3C OH_3C OH_3C OH_3C OH_3C OH_3C OH_3C OH_3C OH_3C

Unter Argon versetzt man 1,1 g 3-[(4-Brom-2-ethyl-6-methyl)-phenyl]-5-isopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion gemäß Beispiel I-1-a-4 aus WO 97/02243 in 20 ml 1,2-Dimethoxyethan mit 0,6 g 4-Chlorphenylboronsäure und 180 mg Tetrakis(triphenyl-phosphin)palladium. Man rührt 15 Min. bei 20°C, gibt dann 15 ml 20 %ige wäßrige Natriumcarbonatlösung zu und rührt einen Tag bei 80°C. Dann wird filtriert, das Filtrat mit Wasser versetzt und die wässrige Phase angesäuert. Man saugt ab und erhält 0,75 g Produkt (65 % der Theorie).

Fp.: 245°C

15

In Analogie zu Beispiel (I-1-a-1) und (I-1-a-43) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I-1-a) erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-1-a)

BspNr.	X	Z	VI	V ²	D	Α	В	Fp.°C	Iso-
									mer
I-1-a-2	CH ₃	CH ₃	4-CI	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -	СНОСН ₃ -(СН ₂) ₂ -	> 240	ß
I-1-a-3	CH ₃	CI	4-Cl	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -	СНОСН ₃ -(СН ₂) ₂ -	211	ß
I-I-a-4	CH ₃	CI	4-Cl	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -	CHOC ₂ H ₅ -	>230	ß
						(CH ₂) ₂ -			
l-1-a-5	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	Н	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -	>240	-
I-1-a-6	C ₂ H ₅	CH ₃	4-Cl	Н	Н	CH ₃	CH ₃	>240	-
I-1-a-7	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CI	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -	СНСН ₃ -(СН ₂) ₂ -	188	ß
I-1-a-8	CH ₃	CI	4-Cl	H	Н	-(CH ₂) ₂ -	O-(CH ₂) ₂ -	165-167	-
I-1-a-9	C ₂ H ₅	CI	4-Cl	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -	СНОСН ₃ -(СН ₂) ₂ -	>240	ß
I-1-a-10	C ₂ H ₅	CI	4-Cl	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -	CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	>240	В
I-1-a-11	CH ₃	CI	4-Cl	Н	Н	i-C ₃ H ₇	CH ₃	>240	-
I-1-a-12	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	Н	CH ₃	CH ₃	>240	-
I-1-a-13	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CI	Н	Н	i-C ₃ H ₇	CH ₃	218	-
I-1-a-14	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	Н		-(CH ₂) ₅ -	>240	-
I-1-a-15	СН3	CH ₃	3-Cl	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		В
I-1-a-16	СН3	CH ₃	2-Cl	H	Н	-(CH ₂) ₂ C	-(CH ₂) ₂ CHOCH ₃ (CH ₂) ₂ -		В
I-1-a-17	СН3	CH ₃	4-CI	H	Н	-(CH ₂) ₂ -	O-(CH ₂) ₂ -	>235	-
l-1-a-18	CH ₃	CH ₃	4-Ci	H	Н	-(CH ₂) ₂ (CHOC ₂ H ₅ (CH ₂) ₂ -	>245	В
I-1-a-19	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	Н	-(CH ₂) ₂ -	CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	>245	ß
I-1-a-20	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	H	-CH ₂ -CH	ICH ₃ -(CH ₂) ₃ -	>245	ß
I-1-a-21	CH ₃	CH ₃	4-CI	Н	-{CI	H ₂) ₄ -	Н	>240	-
I-1-a-22	СН3	CH ₃	4-Cl	Н	i-C ₃ H ₇	Н	H	>249	-
I-1-a-23	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	5-CH ₃	Н	-CH ₂ -O-	(CH ₂) ₃ -	148	1-
I-1-a-24	СН3	CH ₃	2-CH ₃	6-CH ₃	Н	-CH ₂ -O-	(CH ₂) ₃ -	>250	-
I-1-a-25	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	Н	-CH ₂ -O-	(CH ₂) ₃ -	>250	-
I-1-a-26	СН3	CI	4-CI	Н	Н	-(CH ₂) ₅ ·	-(CH ₂) ₅ -		-
1-1-a-27	CH ₃	CI	3-CF ₃	5-CF ₃	Н	-(CH ₂) ₅ -		>250	-
I-1-a-28	СН3	CI	4-CF ₃	н	Н	-(CH ₂) ₅	-(CH ₂) ₅ -		-
I-1-a-29	СН3	CI	2-Cl	4-Cl	H	-(CH ₂) ₅	•	>250	-
I-1-a-30	CH ₃	CI	3-CI	5-C1	Н	-(CH ₂) ₅	_	>250	-
I-1-a-31	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Cl	Н	Н	-(CH ₂) ₂	CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	>250	-

BspNr.	Х	Z	VI	V ²	Ď	A	В	Fp.°C	Iso- mer
I-1-a-32	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3-CF ₃	5-CF ₃	H	-(CH ₂) ₂ (СНСН ₃ -(СН ₂₎₂ -	242-244	В
I-1-a-33	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CF ₃	Н	Н	-(CH ₂) ₂ (CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	>250	В
I-1-a-34	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	Н	i-C ₃ H ₇	СН3	Wachs	-
I-1-a-35	C ₂ H ₅	C ₂ h ₅	2-Cl	4-CI	Н	-(CH ₂) ₂ (CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	>250	ß
I-1-a-36	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3-Cl	5-Cl	Н	-(CH ₂) ₂ (CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	>250	В
I-1-a-37	СН3	CH ₃	2-CI	4-Cl	Н	i-C ₃ H ₇	СН3	115-117	-
I-1-a-38	CH ₃	CH ₃	3-Cl	5-Cl	Н	i-C ₃ H ₇	CH ₃	233-234	-
I-1-a-39	C ₂ H ₅	CI	4-Cl	Н	Н	CH ₃	CH ₃	>250	-
I-1-a-40	C ₂ H ₅	CI	3-Cl	5-Cl	Н	CH ₃	CH ₃	125-127	-
I-1-a-41	CH ₃	Ci	4-Cl	Н	Н	CH ₃	CH ₃	>250	-
I-1-a-42	СН3	CI	3-CF ₃	5-CF ₃	Н	CH ₃	CH ₃	>250	-
I-1-a-43	СН3	CH ₃	4-Cl	Н	Н	i-C ₃ H ₇	CH ₃	>250	-
I-1-a-44	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -	CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	>235	ß
I-1-a-45	СН3	CH ₃	2-CH ₃	5-F	Н	-(CH ₂) ₂ -	-CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	>235	ß
I-1-a-46	СН3	CH ₃	2-CH ₃	5-CH ₃	Н	-(CH ₂) ₂ ·	-CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	168	В
I-1-a-47	СН3	СН3	2-OCH ₃	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		ß
I-1-a-48	СН3	CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	Н	-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		a
I-1-a-49	CH ₃	CH ₃	2-CI	4-Cl	Н	-(CH ₂) ₂	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		ß
I-1-a-50	СН3	CH ₃	2-CI	3-Cl	Н	-(CH ₂) ₂ ·	-CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	>235	ß

Beispiel I-1-b-1

$$H_3C$$
 OH_3C
 CH_3
 CH_3

5

Zu 1,58 g der Verbindung gemäß Beispiel I-1-a-19 in 40 ml absolutem Essigsäureethylester gibt man zunächst 0,67 ml (4,8 mmol) Triethylamin und dann bei Rückflußtemperatur 0,5 ml (0,005 mol) Isobuttersäurechlorid in 5 ml absolutem Essigsäureethylester. Bei dieser Temperatur wird gerührt, bis die Reaktion beendet ist (dünnschichtehromatographische Kontrolle). Dann wird eingeengt, in Methylenchlorid aufgenommen, 2 mal mit 30 ml 0,5 N NaOH gewaschen, getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird aus Methyl-tert.-butylether (MTBE)/n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute 1,27 g (68 % der Theorie). Fp.: >247°C.

In Analogie zu Beispiel (I-1-b-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I-1-b) erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-1-b)

$$R^1$$
 V^2 V^2 V^1 V^2

15

BspNr.	Х	Z	Vi	V ²	D	Α	В	R ¹	Fp. °C	Isomer
I-1-b-2	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -CH	ICH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H ₅ C ₂ -O-CH ₂ -	>247	ß
I-1-b-3	СН3	CH ₃	4-CI	Н	Н	-CH ₂ -CHCI	H ₃ -(CH ₂) ₃ -	i-C ₃ H ₇ -	>247	В
I-1-b-4	СН3	CH ₃	4-CI	Н	Н	-СН ₂ -СНСІ	H ₃ -(CH ₂) ₃ -	CI	>254	ß
I-1-b-5	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	Н	-CH ₂ -CHO	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	i-C ₃ H ₇ -	236	ß
I-1-b-6	СН3	СН3	4-CI	Н	Н	-СН ₂ -СНО	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CI	>247	В
I-1-b-7	СН3	СН3	3-CI	Н	Н	-СН2-СНО	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	i-C ₃ H ₇ -	238	В

Beispiel I-1-c-1

Zu 0,35 g der Verbindung gemäß Beispiel I-1-a-12 und 0,15 ml Triethylamin in 30 ml Methylenchlorid gibt man bei -10°C bis 0°C 0,15 g Chlorameisensäure in 5 ml Methylenchlorid und rührt noch 2 Stunden bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wird über Kieselgel mit Methylenchlorid/Essigester 5:3 als Laufmittel filtriert, dann wird eingeengt, in wenig Methylenchlorid gelöst und das Produkt durch Zugabe von Hexan gefällt. Ausbeute 0,23 g (56 % der Theorie). Fp.: 129°C.

In Analogie zu Beispiel (I-1-c-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I-1-c) erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-1-c)

$$R^2$$
 M
 O
 X
 B
 DN
 V^1
 $(I-1-c)$

Bsp	X	Z	VI	V ²	D	Α	В	L	М	R ²	Fp. °C	Isomer
Nr.												
I-1-c-2	CH ₃	CH ₃	4-CI	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -CHC	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	0	0	C ₂ H ₅ -	>240	ß
I-1-c-3	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	Н	-CH ₂ -CHCH	3-(CH ₂) ₃ -	0	0	C ₂ H ₅ -	>240	В
I-1-c-4	СН3	CH ₃	4-Cl	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -CHC	OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	0	0	C ₂ H ₅ -	202	ß
I-1-c-5	CH ₃	CH ₃	3-Cl	Н	Н	-(СН ₂) ₂ -СНС)СH ₃ -(СH ₂) ₂ -	0	0	C ₂ H ₅ -	214	ß
I-1-c-6	CH ₃	СН3	3-Cl	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -CHC)СН ₃ -(СН ₂) ₂ -	0	0	\bigcirc	248	ß
I-1-c-7	CH ₃	СН3	3-Cl	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -СНО	OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	0	0		239	ß

Beispiel I-2-a-1

5

10

1,0 g (2,6 mmol) 3-[(2,6-Dimethyl-4-brom)-phenyl]-5,5-[(3-methoxy)-pentamethy-

len]-4-hydroxy-Δ³-dihydrofuran-2-on gemäß Beispiel I-2-a-15 aus WO 97/02243 werden in 20 ml Diethoxyethan suspendiert, 0,5 g (3,2 mmol) 4-Chlorphenylboronsäure und 180 mg (0,156 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium zugegeben und 15 Min. bei Raumtemperatur gerührt, anschließend werden 13 ml 20 %ige

Natriumcarbonatlösung zugesetzt und 24 h bei 80°C gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde eingeengt, zwischen wäßriger Zitronensäure und Methylenchlorid verteilt, getrocknet und eingeengt. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt zwischen 1N NaOH und Methylenchlorid verteilt, die wäßrige Phase angesäuert, das ausgefallene Produkt abgesaugt und getrocknet. Ausbeute: 0,38 g (35 % d. Th.) kristalliner Feststoff

Fp.: 215-217°C

5 Beispiel I-2-a-5

Zu 7,82 mmol der Verbindung gemäß Beispiel (III-1) in 10 ml DMF tropft man langsam 9,4 ml einer 1 M Lösung von Kalium-tert.-butylat in DMF und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Man rührt noch 2 Stnden und saugt ab.

Ausbeute: 2,78 g, Fp. 285-287°C.

15

20

Analog zu Beispiel (I-2-a-1) und (I-2-a-5) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I-2-a) erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-2-a)

BspNr.	X	Z	VI	V ²	A	В	Fp. °C
I-2-a-2	Cl	H	4-Cl	Н	-(CH ₂) ₂ -(-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	
I-2-a-3	CH ₃	Cl	4-Cl	H	-(CH ₂) ₂ -(CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	157-160
I-2-a-4	C ₂ H ₅	CH ₃	4-Cl	H	-(CH ₂) ₂ -(CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	212-215
I-2-a-5	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	CH ₃	CH ₃	285-287
I-2-a-6	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н		-(CH ₂) ₄ -	263-266
I-2-a-7	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н		-(CH ₂) ₅ -	242-244
I-2-a-8	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-CH ₂ -	-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -	
I-2-a-9	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-(CH ₂)	2-CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	249-251
I-2-a-10	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	-Cl	H ₂ -O-(CH ₂) ₃ -	255-258
I-2-a-11	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	-(CF	H ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	274-276
I-2-a-12	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-CH ₂ -C	CHCH ₃ -O-(CH ₂) ₂ -	168-170
I-2-a-13	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-(CH ₂) ₂	-CHOC ₂ H ₅ (CH ₂) ₂	214-217
I-2-a-14	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H		XX	225-228

Beispiel I-2-b-1

5

10

Zu 1,03 g der Verbindung gemäß Beispiel I-2-a-5 in 20 ml Methylenchlorid gibt man 0,32 g Triethylamin und dann 0,33 g Isobuttersäurechlorid. Man rührt über Nacht, schüttelt den Ansatz mit verdünnter wäßriger Citronensäure und 1 N NaOH, trocknet und engt die organische Phase ein. Ausbeute 1.16 g.

¹H-NMR (CDCl₃): 1.05 ppm (d, 6H); 1.55 ppm (s, 6H); 2,25 ppm (s, 6H); 2.65 ppm (m, 1H), 7.25-7.50 ppm (m, 6H).

Analog zu Beispiel (I-2-b-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I-2-b) erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-2-b)

10

Bsp	X	Z	VΙ	V^2	A	В	R1	Fp. °C
Nr.								
I-2-b-2	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	-(C	H ₂) ₄ -	i-C ₃ H ₇ -	Öl
I-2-b-3	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-(C	H ₂) ₅ -	i-C ₃ H ₇ -	Öl
I-2-b-4	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-CH ₂ -CHC	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -	i-C ₃ H ₇ -	Öl
I-2-b-5	CH ₃	CH ₃	4-CI	H	-(CH ₂) ₂ -CH	ICH ₃ -(CH ₂) ₂ -	i-C ₃ H ₇ -	Öl
I-2-b-6	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-CH ₂ -C)-(CH ₂) ₃ -	i-C ₃ H ₇ -	Öl
I-2-b-7	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-(CH ₂) ₂ ·	-O-(CH ₂) ₂ -	i-C ₃ H ₇ -	Öl
I-2-b-8	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-CH ₂ -CHC	H ₃ -O-(CH ₂) ₂ -	i-C ₃ H ₇ -	Öl
I-2-b-9	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CH(OC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	i-C ₃ H ₇ -	Öl

Beispiel I-2-c-1

$$H_5C_2O$$
 $CH(CH_3)_2$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

Analog zu Beispiel (I-2-b-1) erhält man die oben gezeigte Verbindung ausgehend von der Verbindung gemäß Beispiel (I-2-a-13) und Chlorameisensäureisopropylester.

Beispiel I-3-a-1

10

15

45,0 g (81 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel (IV-1) werden in 91 ml Trifluoressigsäure und 210 ml Toluol über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen wird der Rückstand in 200 ml MTBE und 600 ml Wasser aufgenommen und durch Zugabe von NaOH pH 14 eingestellt. Man tropft die organische Phase in 1 l 1N HCl, rührt 2 Stunden, saugt ab, wäscht mit Cyclohexan und trocknet. Ausbeute 18,3 g (57 % der Theorie). Fp.: >250°C.

Beispiel I-3-b-1

Zu 2,0 g der Verbindung gemäß Beispiel (I-3-a-1) und 1,04 ml Triethylamin in 15 ml absolutem Methylenchlorid tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 0,79 ml Isovaleriansäurechlorid in 3 ml absolutem Methylenchlorid und rührt noch 2 Stunden bei Raumtemperatur. Man wäscht mit 10 %iger wäßriger Citronensäure und extrahiert mit Methylenchlorid. Die organische Phase wird mit 1N NaOH gewaschen, getrocknet und eingeengt. Ausbeute 2,1 g (87 % der Theorie) eines Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.9$ (dd, 6 H, CH/CH₃)₂, 1,4 - 2,0 (m, 10H, Cyclohexyl) 2,15 (s, 6H, 2 x Ar-CH₃), 7,4 - 7,7 (m, 6H, Ar-H) ppm.

15 Beispiel I-3-c-1

Analog zu Beispiel (I-3-b-1) erhält man die oben gezeigte Verbindung durch Umsetzung der Verbindung gemäß Beispiel (I-3-a-1) mit Chlorameisensäureethylester. Ausbeute 2,1 g (89 % der Theorie). Fp. 167 bis 170°C.

5 **Beispiel (I-5-a-1)**

Zu 2,6 g der Verbindung gemäß Beispiel (I-5-a-1) aus WO 97/02 243 in 21 ml Dimethoxyethan und 18 ml 1N Na₂CO₃-Lösung werden 1,8 g 4-Chlorphenylboronsäure und 266,3 mg Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid gegeben. Man rührt über Nacht unter Rückfluß, säuert mit verdünnter HCl an und engt ein. Der Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel Cyclohexan/Essigsäureethylester $4/1 \rightarrow 2/1$). Ausbeute 2,55 g (89 % der Theorie); Fp.: >250°C.

15

10

Beispiel (I-5-a-2)

20

Analog zu Beispiel I-5-a-1 erhält man die oben gezeigte Verbindung ausgehend von der Verbindung gemäß Beispiel (I-5-a-6) aus WO 97/02 243. Fp. 107-108°C.

Beispiel I-7-a-1

5

1,5 g (4,3 mmol) der Verbindung der Formel

10

werden in 10 ml Dimethoxyethan gelöst und mit 10 ml 1 M Na_2CO_3 -Lösung versetzt. Man gibt 1,0 g (6,45 mmol) p-Chlorphenylboronsäure und zuletzt als Katalysator 254 mg (0,22 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ zu (Ph = Phenyl). Man erhitzt über Nacht unter Rückfluß, filtriert und wäscht mit Essigsäureethylester nach. Das Filtrat wird mit Wasser versetzt und je 3 mal mit Essigsäureethylester und Methyl-tert.-butylether (MTBE) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingeengt.

15

20

Rohausbeute: 1,85 g.

Nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester 15/1 erhält man 100 mg der oben gezeigten Verbindung.

Man erhält zwei weitere Fraktionen (300 mg und 400 mg), Rotamere des cis-Isomeren.

Beispiel I-7-a-2

20,5 g der Verbindung gemäß Beispiel (X-1) in 50 ml absolutem DMF werden mit 8,44 g Kalium-tert.-butylat versetzt und 1 Stunde auf 80°C erwärmt. Die Mischung wird unter Eiskühlung langsam in 21 1N HCl gegeben. Man extrahiert mit Methylenchlorid, trocknet und engt ein. Ausbeute 18 g (95 % der Theorie), Fp.: 192-195°C.

10

Analog zu Beispiel (I-7-a-1) und (I-7-a-2) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I-7-a) erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-7-a):

$$Q^{1} \longrightarrow Z$$

$$Q^{1} \longrightarrow Z$$

$$V^{2}$$

$$V^{1}$$

15

Bsp	X	Z	VI	V ²	В	A	Q ¹	Q ²	Fp. °C
Nr.									
I-7-a-3	CH ₃	CH ₃	3-Cl	Н		-(CH ₂) ₅	Н	Н	>250
I-7-a-4	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	Н	-(CH ₂) ₄	-	Н	>250
I-7-a-5	CH ₃	CH ₃	3-Cl	Н	Н	-(CH ₂) ₄	_	Н	211-
									213
I-7-a-6	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-(CH ₂)	3-CHCH ₃ -CH ₂ -	Н	Н	243-
									244
I-7-a-7	CH ₃	CH ₃	3-Cl	Н	-(CH ₂)	₃ -CHCH ₃ -CH ₂ -	Н	Н	Wachs

Beispiel I-7-b-1

5

Analog zu Beispiel (I-3-b-1) erhält man die oben gezeigte Verbindung durch Umsetzung der Verbindung gemäß Beispiel (I-7-a-1) mit Isobuttersäurechlorid. Fp.: Öl.

10 ¹H-NMR (400 MHz; DMSO):δ = 0,9-1,0 (d, 6H, HC-C \underline{H}_3); 1,2-2,0 (m, 8H, Cyclohexyl-H); 2,1 2,15 (s, 6H, 2 x ArCH₃); 2,65 (m, 1H, C \underline{H} CH₃); 7,4 (s, 2H, Ar-H); 7,5-7,7 (d. 4H, Ar-H) ppm.

Beispiel I-7-b-2

15

20

Analog zu Beispiel (I-3-b-1) erhält man die oben gezeigte Verbindung durch Umsetzung der Verbindung gemäß Beispiel (I-7-a-5) mit Isobuttersäurechlorid als Öl.

¹H-NMR (400 MHz; DMSO):δ = 1-1,1 (d. 6H, CH-C \underline{H}_3), 42,0 (m, 8H, Cyclohexyl-H); 2,15, 2,2 (s. 6H, 2 x ArCH₃); 2,6 (m, 1H, C \underline{H} -CH₃); 2,9, 3,4 (m, 2H, Cyclohexyl C-H); 7,3-7,6 (m, 6H, Ar-H) ppm.

5

Analog zu Beispiel (I-7-b-1) bzw. gemäß den allgemeinen angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I-7-b) erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-7-b)

$$R^1$$
 Q^1 Q^2 Q^2 Q^2 Q^3

10

Bsp	X	Z	VI	V ²	В	A	Q ¹	Q ²	RI	Fp. °C
Nr.										
I-7-b-3	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-(CF	2)5-	Н	Н	i-C ₄ H ₉	Öl

Beispiel I-7-c-1

Analog zu Beispiel (I-3-b-1) erhält man die oben gezeigte Verbindung durch Umsetzung der Verbindung gemäß Beispiel (I-7-a-2) mit Chlorameisensäureethylester als Wachs.

5 Beispiel I-8-a-1

6,0 g der Verbindung gemäß Beispiel (XI-1) werden in 20 ml DMF vorgelegt, mit 2,63 g Kalium-tert.-butylat versetzt und 1 Stunde auf 80°C erwärmt. Dann gibt man langsam unter Eiskühlung in 11 1N HCl, saugt ab und trocknet. Ausbeute 5,15 g (93 % der Theorie). Fp.: 222-224°C.

Beispiel I-8-a-2

15

Analog zu Beispiel (I-8-a-1) erhält man

20 vom Fp. 117-122°C.

Beispiel I-8-b-1

$$\begin{array}{c|c} CH_3 \\ CH_3 \\$$

Analog zu Beispiel (I-3-b-1) erhält man die oben gezeigte Verbindung durch Umsetzung der Verbindung gemäß Beispiel (I-8-a-1) und Isovaleriansäurechlorid als Öl.

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 0,55 (d, 6H, CH(C<u>H</u>₃)₂), 1,2 (s, 6H, C(C<u>H</u>₃)₂), 1,6 (m, 1H, C<u>H</u>(CH₃)₂), 2,1 (s, 6H, 2 x Ar-CH₃), 7,3-7,65 (m, 6H, Ar-H) ppm.

Beispiel I-8-b-2

$$CH_3$$
 CH_3
 H_3C
 O
 CH_3
 $CH_$

15

10

Analog zu Beispiel (I-3-b-1) erhält man die oben gezeigte Verbindung durch Umsetzung der Verbindung gemäß Beispiel (I-8-a-2) mit Isovaleriansäurechlorid als Öl.

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃):δ = 0,55 (d, 6H, CH(C<u>H</u>₃)₂), 1,2 (s, 6H, C(C<u>H</u>₃)₂), 1,6 (m, 1H, C<u>H</u>(CH₃)₂), 2,0:2,7 (t, 2x2H, C<u>H</u>₂-C<u>H</u>₂), 2,05 (s, 6H, 2 x Ar-CH₃), 7,3-7,65 (m, 6H, Ar-H) ppm.

5 Beispiel I-8-c-1

$$CH_3$$
 CH_3
 CI
 CH_3
 CI
 CH_3
 CI

Analog zu Beispiel (I-3-b-1) erhält man die oben gezeigte Verbindung durch
Umsetzung der Verbindung gemäß Beispiel (I-8-a-1) mit Chlorameisensäureethylester als wachsartige Substanz.

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 1,05 (t, 3H, CH₂CH₃, 1,2 (s, 6H, C(CH₃)₂), 2,1 (s, 6H, 2 x Ar - CH₃), 2,45:2,7 (s, 2x2H, CH₂), 4,1 (q, 2H, CH₂-CH₃) 7,35-7,7 (m, 6H, Ar-H) ppm.

Beispiel I-8-c-2

$$H_3C$$
 O
 CH_3
 H_3C
 O
 CH_3
 CI

Analog zu Beispiel I-3-b-1 erhält man die oben gezeigte Verbindung durch Umsetzung der Verbindung gemäß Beispiel (I-8-a-2) mit Chlorameisensäureethylester als wachsartige Substanz.

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 1,05 (t, 3H, CH₂CH₃, 1,15 (s, 6H, C(CH₃)₂), 2,0 : 2,7 (t, 2x2H, CH₂-CH₂) 2,05 (s, 6H, 2 x Ar-CH₃), 4,05 (q, 2H, CH₂-CH₃) 7,3-7,7 (m, 6H, Ar-H) ppm.

Beispiel II-1

10

15

20

Bei einer Temperatur von 30 bis 40°C tropft man 7,75 g der Verbindung gemäß Beispiel XXIX-1 in 80 ml Methylenchlorid zu 10,3 g konzentrierter Schwefelsäure und rührt noch 2 Stunden bei dieser Temperatur. Dann tropft man 14 ml Methanol zu und rührt weitere 6 Stunden bei 70°C. Dann gießt man auf 110 g Eis, extrahiert mit Methylenchlorid, wäscht mit wäßriger NaHCO₃-Lösung, trocknet und engt ein. Nach Umkristallisation aus MTBE/n-Hexan wird säulenchromatographisch an Kieselgel weiter gereinigt (Laufmittel Methylenchlorid/Essigsäureethylester 5/3). Ausbeute 4,24 g (50 % der Theorie). Fp.: 142°C.

Beispiel II-2

Zu 4,57 g 3-Methyl-1-amino-cyclohexancarbonsäure-methylester x Hydrochlorid und 10 g gemahlenes K₂CO₃ in 20 ml Acetonitril tropft man bei 5 bis 10°C 5,86 g 2,6-Dimethyl-4-(4-chlorphenyl)-phenylessigsäurechlorid gemäß Beispiel (XXIV-1) in 10 ml Acetonitril und rührt noch 3 Stunden bei Raumtemperatur. Man gießt in 200 ml Eiswasser, saugt ab, nimmt in Methylenchlorid auf, trocknet und engt ein. Es wird aus MTBE/n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute 7,12 g (83 % der Theorie), Fp.: 169°C.

In Analogie zu den Beispielen (II-1) und (II-2) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II) erhält man folgende Verbindungen der Formel (II)

Bsp	Х	Z	VI	V ²	D	Α	В	R ⁸	Fp.	Iso-
Nr.	ļ								°C	mer
II-3	CH ₃	CH ₃	3-Cl	Н	Н	-(CH ₂) ₂	-CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	88	ß
II-4	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	Н	-(CH ₂) ₂	-СНОСН ₃ -(СН ₂) ₂ -	CH ₃	127	ß
11-5	CH ₃	CH ₃	2-CI	Н	Н	-(CH ₂) ₂	-CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	75	ß
II-6	CH ₃	CH ₃	4-CI	Н	Н	-(CH ₂) ₂	-O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	179	-
11-7	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	Н	-(CH ₂) ₂	-OCHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	146	В
11-8	CH ₃	СН3	4-Cl	Н	Н	-(CH ₂) ₂	-СНСН ₃ -(СН ₂) ₂ -	CH ₃	167	В
11-9	СН3	CH ₃	4-CH ₃	Н	Н	-(CH ₂) ₂	-CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	159	В
II-10	СН3	CH ₃	2-CH ₃	5-F	Н	-(CH ₂) ₂	-CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	138	В
II-11	CH ₃	СН3	2-CH ₃	5-CH ₃	Н	-(CH ₂) ₂	-СНОСН ₃ -(СН ₂) ₂ -	CH ₃	71	ß
II-12	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	3-CH ₃	Н	-(CH ₂) ₂	-СНОСН ₃ -(СН ₂) ₂ -	CH ₃	133	ß
II-13	СН3	CH ₃	2-OCH ₃	Н	Н	-(CH ₂) ₂	-CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	156	ß
II-14	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	Н	-(CH ₂) ₂	-CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	169	ß
11-15	CH ₃	CH ₃	2-Cl	4-Cl	Н	-(CH ₂) ₂	-CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	125	ß
II-16	CH ₃	CH ₃	2-Cl	3-Cl	Н	-(CH ₂) ₂	-CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	СН3	127	В
II-17	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-(CH ₂) ₄ -	 	Н	C ₂ H ₅	ÖI	•
11-18	СН3	CH ₃	4-CI	Н	-(CH ₂) ₂ -	S-CH ₂ -	Н	C ₂ H ₅	81	-
II-19	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	i-C ₃ H ₇	Н	Н	C ₂ H ₅	119	-

Beispiel XXIX-1

5

10

Zu 3,7 g 2-Amino-2,3-dimethyl-buttersäurenitril und 13,8 g gemahlenem K₂CO₃ in 30 ml Acetonitril tropft man bei 5 bis 10°C 8,79 g 2,6-Dimethyl-4-(4-chlorphenyl)-phenylessigsäurechlorid in 15 ml Acetonitril und rührt noch 3 Stunden bei Raumtemperatur. Man gießt in 250 ml Eiswasser, saugt ab und wäscht mit Wasser. Man nimmt in Methylenchlorid auf, trocknet und engt ein. anschließend wird chromatographisch aus Kieselgel gereinigt (Laufmittel n-Hexan/Essigsäureethylester 3/1). Ausbeute 8,24 g (74 % der Theorie), Fp. 180°C.

Beispiel (III-1)

5

Das Gemisch aus 2,29 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXIV-1) und 1,03 g Hydroxyisobuttersäureethylester wird über Nacht auf 140°C erhitzt.

GC/MS: m/e = 115 (8 %), 179 (34 %), 229 (100 %), 256 (12 %), 388 (20 %).

10

In Analogie zu Beispiel (III-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (III) erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-2-a)

BspNr.	X	Z	V ¹	V ²	A	В	R ⁸	Fp. °C
III-2	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-(CH	2)4-	C ₂ H ₅	Öl*
III-3	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-(CH	2)5-	C ₂ H ₅	Öl*
III-4	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	-CH ₂ -CHCH	H ₃ -(CH ₂) ₃ -	C ₂ H ₅	Öl*
III-5	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHC	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	C ₂ H ₅	Öl*
III-6	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-CH ₂ -O-	(CH ₂) ₃ -	C ₂ H ₅	Öl*
III-7	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-(CH ₂) ₂ -O)-(CH ₂) ₂ -	C ₂ H ₅	Öl*
III-8	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-CH ₂ -CHCH	₃ -O-(CH ₂) ₂ -	C ₂ H ₅	Öl*
III-9	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-(CH ₂) ₂ -Cl	2 3	C ₂ H ₅	Öl*
III-10	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H		>	C ₂ H ₅	Öl*

* Die Identität wurde mit GCIMS nachgewiesen und die Rohprodukte direkt zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I-2-a) eingesetzt.

Beispiel (IV-1)

5

10 A: 15,0 g der Verbindung

9,63 g Thionylchlorid und 1 Tropfen DMF wurden 5 Minuten bei Raumtemperatur und dann bei 100°C gerührt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Dann wird eingeengt und im Hochvakuum getrocknet.

B: Zu 45,8 ml (96,3 mmol) einer Lithiumdiisopropylamid (LDA)-Lösung in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran (THF) tropft man bei 0°C 25,3 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXXII-1) und rührt noch 30 Minuten bei dieser Temperatur. Dann tropft man das nach A erhaltene Säurechlorid in 30 ml THF zu, entfernt die Kühlung und rührt noch 1 Stunde. Man setzt 300 ml MTBE und einige Tropfen Wasser zu, wäscht 2 mal mit je 300 ml 10 %iger wäßriger Ammoniumchloridlösung, trocknet und engt ein. Ausbeute 45 g (100 % der Theorie) als Öl.

15

5

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1,5 - 2,0 (m, 10H, Cyclohexyl), 2,4 (s, 6H, 2 x Ar-CH₃), 3,1 ; 3,3 (d, 2H, S-C<u>H₂</u>) 3,6; 3,7 (s, 2 x 3H, 2 x OCH₃), 6,8-7,7 (m, 10H, Ar-H) ppm.

20 Beispiel X-1

70,0 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXXVIII-1), 24,05 g Kaliumcarbonat und 74,4 g Methyliodid werden in 400 ml Aceton 16 Stunden unter Rückfluß gerührt. Man filtriert und engt ein. Der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Methylenchlorid/Petrolether 4/1). Ausbeute 20,5 g (41 % der Theorie) als Öl.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1,3 - 1,8 (m, 10 H, Cyclohexyl), 2,2 (s, 6H, 2 x Ar-CH₃), 2,95 (s, 2H, CH₂CO), 3,55 (s, 3H, OCH₃), 3,85 (s, 2H, Ar-CH₂), 7,3 - 7,65 (m, 6H, Ar-H) ppm.

10

5

Beispiel (XXXVIII-1)

15

Zu 100 ml LDA-Lösung (2 molar) und 200 ml THF wird bei -15°C eine Lösung von 51,9 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXXII-1) in 80 ml THF getropft und anschließend 1 Stunde bei 0°C gerührt. Dann tropft man bei -15°C eine Lösung von 20,2 g der Verbindung

20

25

in 30 ml THF zu. Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, gibt 300 ml Wasser und 80 g Ammoniumchlorid zu und säuert mit konzentriertem HCl an. Man extrahiert mit Ether und engt die Etherphase ein. Der Rückstand wird mit 200 g KOH und 660 ml Wasser zwei Tage unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit

konzentriertem HCl angesäuert und mit Ether extrahiert. Das nach dem Einengen verbleibende Rohprodukt, das als Öl vorlag, wird ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt. Ausbeute 70 g (100 % der Theorie).

5 Beispiel (XI-1)

$$H_3C$$
 O
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 O
 CH_3

36 g der Verbindung gemäß Beispiel (XLII-1), 13,2 g Kaliumcarbonat und 40,8 g Methyliodid werden in 200 ml Aceton 16 Stunden unter Rückfluß gekocht. Man filtriert, engt ein und reinigt den Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Laufmittel Methylenchlorid/Petrolether 2/1). Ausbeute 12 g (52 % der Theorie), Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):δ = 1,05 (s, 6H, C(CH₃)₂, 2,2 (s, 6H, 2 x Ar-C<u>H</u>₃), 2,4; 2,7 (s, 2 x 2H, CO-C<u>H</u>₂), 3,6 (s, 3H, OCH₃), 3,85 (s, 2H, Ar-CH₂), 7,3-7,65 (m, 6 H, Ar-H) ppm.

Beispiel (XI-2)

20

10

15

Analog zu Beispiel (XI-1) erhält man die oben gezeigte Verbindung, ebenfalls als Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1,1 (s, 6H, C(CH₃)₂), 1,75; 2,55 (t, 2 x 2H, CH₂CH₂), 2,2 (s, 6H, 2 x Ar-CH₃), 3,6 (s, 3H, OCH₃), 3,9 (s, 2H, ArCH₂, 7,3-7,7 (m, 6H, Ar-H) ppm.

5 Beispiel (XLII-1)

Zu 50 ml LDA-Lösung (2 molar) in 100 ml THF wird bei -15°C eine Lösung von 27 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXXII-1) in 30 ml THF getropft und 1 Stunde bei 0°C gerührt. Dann tropft man bei -15°C eine Lösung von 8,6 g der Verbindung

in 20 ml THF zu. Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, dann werden 150 ml Wasser und 40 g Ammoniumchlorid zugegeben und mit konzentrierter HCl angesäuert. Man extrahiert mit Ether und engt die Etherphase ein. Der Rückstand wird mit 100 g KOH und 330 ml Wasser zwei Tage unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit konzentrierter HCl angesäuert und mit Ether extrahiert. Das nach dem Einengen verbleibende Rohprodukt (36 g) wird ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.

Beispiel (LXII-2)

Analog zu Beispiel (LXII-1) wird die oben gezeigte Verbindung erhalten.

Beispiel XXIV-1

10

15

20

69 g Säure gemäß Beispiel XXVII-1 wird mit 55 ml Thionylchlorid auf 70°C erwärmt, bis die Gasentwicklung beendet ist.

Überschüssiges Thionylchlorid wird anschließend im Vakuum entfernt. Ausbeute 54,9 g (74 % der Theorie), Fp.: 102°C.

In Analogie zu Beispiel (XXIV-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung der Verbindungen (XXIV) erhält man folgende Verbindungen der Formel (XXIV)

$$V^2$$
 COCI (XXIV)

BspNr.	X	Z	VI	V2	Fp. °C
XXIV-2	CH ₃	CH ₃	3-Cl	Н	*
XXIV-3	CH ₃	CH ₃	2-Cl	H	*
XXIV-4	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	Н	*
XXIV-5	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	5-F	*
XXIV-6	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	5-CH ₃	*
XXIV-7	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	3-CH ₃	*
XXIV-8	CH ₃	CH ₃	2-OCH ₃	Н	*
XXIV-9	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	*
XXIV-10	CH ₃	CH ₃	2-Cl	4-Cl	*
XXIV-11	CH ₃	CH ₃	2-Cl	3-Cl	*

* Die Säurechloride wurden ohne weitere Reinigung zur Synthese von Verbindungen der Formel (II) verwendet.

Beispiel (XXVII-1)

10

5

6 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXXII-1), 1,2 g Lithiumhydroxid, 20 ml Ethanol, 100 ml Wasser und 100 ml THF werden über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das THF wird im Vakuum entfernt und die verbleibende wäßrige Lösung

mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die wäßrige Phase wird mit konzentrierter HCl angesäuert und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Ausbeute 5 g (96 % der Theorie), Fp. 205°C.

Analog zu Beispiel (XXVII-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung der Verbindungen (XXVII) erhält man folgende Verbindungen der Formel (XXIV)

$$V^2$$
 COOH (XXVII)

BspNr.	X	Z	VI	V ²	Fp. °C
XXVII-2	CH ₃	CH ₃	3-Cl	Н	143
XXVII-3	CH ₃	CH ₃	2-Cl	Н	129
XXVII-4	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	Н	154
XXVII-5	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	5-F	120
XXVII-6	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	5-CH ₃	141
XXVII-7	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	3-CH ₃	155
XXVII-8	CH ₃	CH ₃	2-OCH ₃	Н	151
XXVII-9	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	173
XXVII-10	CH ₃	CH ₃	2-Cl	4-Cl	166
XXVII-11	CH ₃	CH ₃	2-Cl	3-Cl	158

Beispiel (XXXII-1)

$$CI - CH_3 - CH_2 - CO_2 CH_3$$

30 g der Verbindung gemäß Beispiel (XLV-1) werden mit 19,8 g 88 %iger KOH in 1000 ml Methanol über Nacht unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit 20 ml konzentrieter Schwefelsäure versetzt und 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Der Feststoff wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Das Methanol im Filtrat wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet und eingeengt. Ausbeute 1 g (10 % der Theorie), Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2,38 (s, 6H, Ar-C<u>H</u>₃), 3,70 (s, 3H, OC<u>H</u>₃), 3,73 (s, 2H, C<u>H</u>₂), 7,23 (s, 2H Ar<u>H</u>), 7,36, 7,39 (AA', BB', 2H, Ar<u>H</u>), 7,48, 7,51 (AA', BB', 2H, Ar-H) ppm.

Beispiel (XXXII-2)

20

25

15

Zu 7,68 g 4-Brom-2,6-dimethylphenylessigsäuremethylester, in 85 ml Dimethoxyethan werden unter Argon 6,1 g 3-Chlorphenylboronsäure, 0,15 g Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und 65 ml 1M Na₂CO₃-Lösung eingetragen und über Nacht unter Rückfluß gerührt. Man verdünnt mit Wasser und extrahiert mit Essigsäureethylester. Man wäscht die organische Phase

mit Ammoniumchloridlösung, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung, trocknet und engt ein. Ausbeute 4,3 g (36 % der Theorie), Fp.: 56°C.

In Analogie zu Beispiel (XXXII-1) und (XXXII-2) bzw. gemäß den allgemeinen

Angaben zur Herstellung der Verbindungen (XXXII) erhält man folgende
Verbindungen der Formel (XXXII)

$$V^2$$
 V^2
 V^1
 V^2
 V^3
 V^3
 V^4
 V^2
 V^3
 V^4
 V^4

BspNr.	X	Z	VI	V ²	R ⁸	Fp. °C
XXXII-2	CH ₃	CH ₃	3-Cl	H	CH ₃	56
XXXII-3	CH ₃	CH ₃	2-Cl	Н	CH ₃	Öl
XXXII-4	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	Н	CH ₃	137
XXXII-5	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	5-F	CH ₃	Öl
XXXII-6	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	5-CH ₃	CH ₃	Öl
XXXII-7	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	3-CH ₃	CH ₃	Öl
XXXII-8	CH ₃	CH ₃	2-OCH ₃	H	CH ₃	85
XXXII-9	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	CH ₃	Öl
XXXII-10	CH ₃	CH ₃	2-Cl	4-Cl	CH ₃	Öl
XXXII-11	CH ₃	CH ₃	2-Cl	3-Cl	CH ₃	Öl

Beispiel XLVI-1

$$CI$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3

5 g 4-Brom-2,6-dimethylanilin, 3,88 g 4-Chlorphenylboronsäure und 0,11 g Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid in 48,8 ml 1M Na₂CO₃-Lösung und 65 ml Dimethoxyethan werden über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Man versetzt mit Wasser und extrahiert mit Essigsäureethylester. Die organische Phase wird mit Ammoniumchloridlösung, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und eingeengt. Ausbeute 4 g (77 % der Theorie), Fp.: 96°C.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)

$$CKE \xrightarrow{X} Y$$
 (I)

- 5 in welcher
 - X für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylalkoxy oder Phenylalkylthio steht,
 - Y für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht,
- 15 Z für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano steht,

CKE für eine der Gruppen

$$Q^1$$
 Q^2 Q^4 Q^5 Q^6 Q^6 Q^8 steht,

worin

A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls mindestens ein Ringatom durch ein Heteroatom ersetzt ist, oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,

B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht, oder

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

D für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Poly-

5

10

15

alkoxyalkyl, Alky	lthioalkyl,	gesättigtes	oder	unge	esättigtes
Cycloalkyl, in we	lchem geg	ebenenfalls	eines	oder	mehrere
Ringglieder durch	Heteroator	ne ersetzt s	ind, A	rylalk	yl, Aryl
Hetarylalkyl oder I	Hetaryl steh	t oder			

5.

A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein (im Falle CKE = (4) weiteres) Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen, bzw.

10

A und Q¹ gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Hydroxy, Alkoxy, Alkylthio, Cycloalkyl, Benzyloxy oder Aryl substituiertes Alkandiyl oder Alkendiyl stehen oder

15

Q1 für Wasserstoff oder Alkyl steht,

20

 ${\rm Q^2,\ Q^4,\ Q^5}$ und ${\rm Q^6}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

25

Q³ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl (worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist) oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, oder

Q³ und Q⁴ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

5

worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

10

- L für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

15

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, das durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,

20

R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio und für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

10

5

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Cyclus stehen.

15

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin

20

X für Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyloxy oder Benzylthio steht,

25

Y für einen der Reste

V¹ für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenoxy-C₁-C₄-alkyl,

10

15

Phenyl- C_1 - C_4 -alkoxy, Phenylthio- C_1 - C_4 -alkyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkylthio steht,

PCT/EP99/01029

 V^2 und V^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy stehen,

Z für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano steht,

CKE für eine der Gruppen

für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes C₆- oder C₁₀-Aryl, Hetaryl mit 5 bis 6 Ringatomen oder C₆- oder C₁₀-Aryl-C₁-C₆-alkyl steht,

B für Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_8 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkyl steht oder

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder ungesättigtes C₅-C₁₀-Cycloalkyl stehen, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach oder zweifach durch C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, Halogen oder Phenyl substituiert sind oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₃-C₆-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl-, oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithioyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis achtgliedrigen Ring bildet oder

10

5

15

20

25

- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl stehen, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₂-C₆-Alkandiyl, C₂-C₆-Alkendiyl oder C₄-C₆-Alkandiendiyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
- D für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes

 C1-C12-Alkyl, C3-C8-Alkenyl, C3-C8-Alkinyl, C1-C10-Alkoxy-C2-C8-alkyl, Poly-C1-C8-alkoxy-C2-C8-alkyl, C1-C10-Alkylthio-C2-C8-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C1-C4-Alkyl, C1-C4-Alkoxy oder C1-C4-Halogenalkyl substituiertes C3-C8-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C1-C6-Alkyl, C1-C6-Halogenalkyl, C1-C6-Alkoxy, C1-C6-Halogenalkyl, C1-C6-Alkoxy, C1-C6-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen, Phenyl-C1-C6-alkyl oder Hetaryl-C1-C6-alkyl mit 5 oder 6 Ringatomen steht, oder

A und D gemeinsam für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₃-C₆-Alkendiyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen:

Halogen, Hydroxy, Mercapto oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy, oder eine weitere C₃-C₆-Alkandiylgruppierung, C₃-C₆-Alkendiylgruppierung oder eine Butadienylgruppierung, die gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituiert ist oder in der gegebenenfalls zwei benachbarte Substituenten mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen weiteren

20

30

10

15

gesättigten oder ungesättigten Cyclus mit 5 oder 6 Ringatomen bilden (im Fall der Verbindung der Formel (I-1) stehen A und D dann gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind beispielsweise für die weiter unten genannten Gruppen AD-1 bis AD-10), der Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, oder worin gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen

enthalten ist, oder

A und Q¹ gemeinsam für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Halogen, Hydroxy, durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkyl oder durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder

10

C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Benzyloxy oder Phenyl substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₄-C₆-Alkendiyl stehen, welches außerdem gegebenenfalls eine der nachstehenden Gruppen

enthält oder durch eine C_1 - C_2 -Alkandiylgruppe oder durch ein Sauerstoffatom überbrückt ist oder

- Q^1 für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,
- Q^2 , Q^4 , Q^5 und Q^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl stehen,
- Q³ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₆
 Alkylthio-C₁-C₂-alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁
 C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂
 Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes

 Phenyl steht, oder

Q³ und Q⁴ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-Cγ-Cycloalkyl stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

10

5

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

15

20

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder mehrere nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

 R^3

30

	für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio oder C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,
5	für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl,
10	für gegebenenfalls durch Halogen oder C_1 - C_6 -Alkyl substituiertes 5-oder 6-gliedriges Hetaryl,
	für gegebenenfalls durch Halogen oder C_1 - C_6 -Alkyl substituiertes Phenoxy- C_1 - C_6 -alkyl oder
15	für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C ₁ -C ₆ -Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy-C ₁ -C ₆ -alkyl steht,
R ²	für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy- C_2 - C_8 -alkyl, Poly- C_1 - C_8 -alkoxy- C_2 - C_8 -alkyl,
	für gegebenenfalls durch Halogen, C ₁ -C ₆ -Alkyl oder C ₁ -C ₆ -Alkoxy substituiertes C ₃ -C ₈ -Cycloalkyl oder
25	für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C ₁ -C ₆ -Alkyl, C ₁ -C ₆ -Alkoxy, C ₁ -C ₆ -Halogenalkyl oder C ₁ -C ₆ -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl oder für

jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy,

C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₈-Alkenylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkoxy steht,

10

5

15

20

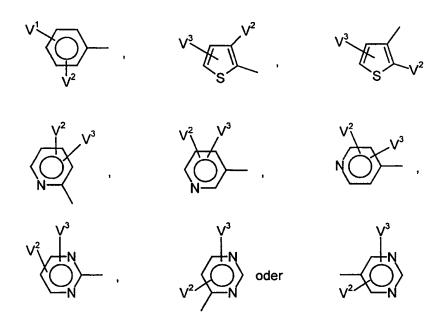
25

15

- R¹⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht, oder
- R¹³ und R¹⁴ gemeinsam für C₄-C₆-Alkandiyl stehen,
- R^{15} und R^{16} gleich oder verschieden sind und für C_1 - C_6 -Alkyl stehen, oder
 - R¹⁵ und R¹⁶ gemeinsam für einen C₂-C₄-Alkandiylrest stehen, der gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist,
 - R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl stehen, oder
 - R¹⁷ und R¹⁸ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für eine Carbonylgruppe oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₅-C₇-Cycloalkyl stehen, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und
- 25 R¹⁹ und R²⁰ unabhängig voneinander für C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkylamino, C₃-C₁₀-Alkenylamino, Di-(C₁-C₁₀-alkyl)amino oder Di-(C₃-C₁₀-alkenyl)amino stehen.
 - 3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin

X für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyloxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₃-C₄-Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano steht,

5 Y für einen der Reste



steht,

10

15

V¹. für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkoxy, Phenylthio-C₁-C₂-alkyl oder Phenyl-C₁-C₂-alkylthio steht,

V² und V³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy steht,

5 Z für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy steht,

CKE für eine der Gruppen

10

15

steht,

A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-5), (I-7) und (I-8)) jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Thiazolyl, Thienyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht,

B für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht, oder

Ring bildet oder

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für gesättigtes oder ungesättigtes C₅-C₇-Cycloalkyl stehen, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert ist oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C5-C6-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Sauerstoff- oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithiol-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- oder sechsgliedrigen

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl stehen, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden

20

5

10

15

25

30

D

sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₂-C₄-Alkandiyl, C₂-C₄-Alkendiyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder Butadiendiyl stehen,

5

für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-1) und (I-4)) für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl, Triazolyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht, oder

15

10

20

A und D gemeinsam für gegebenenfalls substituiertes C₃-C₅-Alkandiyl stehen, in welchem eine Methylengruppe durch eine Carbonylgruppe, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein kann, wobei als Substituenten Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy in Frage kommen oder

25

A und D (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10 stehen:

Ou.

5

10

A und Q¹ gemeinsam für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Hydroxy, durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl oder C₃-C₄-Alkendiyl stehen, oder

Q¹ für Wasserstoff steht,

5

10

15

20

- Q² für Wasserstoff steht,
- Q⁴, Q⁵ und Q⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl stehen,
- Q³ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder gegebenenfalls durch Methyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder
 - Q³ und Q⁴ gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes gesättigtes C₅-C₆-Cycloalkyl stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
 - G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- 25 L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

10

5

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio oder C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

15

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkyl oder C_1 - C_3 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl,

20

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenoxy- C_1 - C_3 -alkyl oder

25

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Amino oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Pyridyloxy- C_1 - C_3 -alkyl, Pyrimidyloxy- C_1 - C_3 -alkyl oder Thiazolyloxy- C_1 - C_3 -alkyl steht,

 R^2 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes $C_1\text{-}C_{16}\text{-}Alkyl,$ $C_2\text{-}C_{16}\text{-}Alkenyl, \quad C_1\text{-}C_6\text{-}Alkoxy\text{-}C_2\text{-}C_6\text{-}alkyl \quad oder \quad Poly\text{-}C_1\text{-}C_6\text{-}alkoxy\text{-}C_2\text{-}C_6\text{-}alkyl,}$

5

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_7 -Cycloalkyl oder

10

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³ für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

15

20

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₄-Alkenylthio, C₃-C₆-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen, und

25

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl

30

5

15

20

substituierten C₄-C₅-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin

X für Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano steht,

10 Y für einen der Reste

steht,

V¹ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro, Cyano oder Phenyl steht,

V² und V³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy stehen,

Z für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Methoxy, Ethoxy oder n-Propoxy steht,

CKE für eine der Gruppen

10

15

5

A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-5), (I-7) und (I-8)) für jeweils gegebenenfalls durch Fluor,

10

25

30

Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

- 5 B für C_1 - C_4 -Alkyl steht, oder
 - A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für gesättigtes C₅-C₆-Cycloalkyl stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sek.-Butoxy, tert.-Butoxy, Fluor oder Chlor substituiert ist oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₅-C₆-Cycloalkyl stehen, worin zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für C₂-C₄-Alkandiyl oder C₂-C₄-Alkendiyl, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder Butadiendiyl stehen,
 - D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-1) und (I-4)) für jeweils gegebenenfalls durch Fluor. Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Thienyl oder Benzyl steht,

oder

5

10

15

A und D gemeinsam für gegebenenfalls substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl stehen, worin gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls durch Hydroxy, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiert ist oder

A und D (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der folgenden Gruppen AD stehen:

AD-1
AD-2
AD-3
AD-4
AD-6
AD-8

AD-10

A und Q¹ gemeinsam für gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Fluor, Hydroxy, Methyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl oder Butendiyl stehen, oder

- Q1 für Wasserstoff steht,
- Q² für Wasserstoff steht,
- Q⁴, Q⁵ und Q⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen,
 - Q³ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder
 - Q³ und Q⁴ gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch Methyl oder Methoxy substituiertes gesättigtes C₅-C₆-Cycloalkyl stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
 - G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

20

10

15

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- 25 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁4-Alkyl, C₂-C₁4-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder iso-Propoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

10

5

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Phenyl,

15

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Benzyl,

20

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Furanyl, Thienyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl oder Pyrazolyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₂-alkyl oder

25

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl oder Ethyl substituiertes Pyridyloxy- C_1 - C_2 -alkyl oder Thiazolyloxy- C_1 - C_2 -alkyl steht,

 R^2 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C_1 - C_{14} -Alkyl, C_2 - C_{14} -Alkenyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_2 - C_6 -alkyl oder Poly- C_1 - C_4 -alkoxy- C_2 - C_6 -alkyl,

5

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl,

10

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³ für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, tert.-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

15

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₄-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Fluoralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio oder C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen, und

20

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiertes Benzyl, oder zusammen für einen C₅-C₆-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

25

30

- Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch
 dadurch gekennzeichnet, daß man
- 5 (A) Verbindungen der Formel (I-1-a)

in welcher

10 A, B, D, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

N-Acylaminosäureester der Formel (II)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und

20

R⁸ für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(B) Verbindungen der Formel (I-2-a)

in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

15

5

Carbonsäureester der Formel (III)

$$\begin{array}{c}
A \\
CO_2R^8
\end{array}$$

$$X \\
O \\
Z$$

$$Z$$

$$Y$$
(III)

in welcher

20

A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(C) Verbindungen der Formel (I-3-a)

5 in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

10

ß-Ketocarbonsäureester der Formel (IV)

in welcher

15

A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

W für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy steht,

20

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert,

(D) Verbindungen der Formel (I-4-a)

in welcher

5 A, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

(α) Halogencarbonylketene der Formel (V)

10

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben

15

und

Hal für Halogen steht,

20

oder

(B) Malonsäurederivate der Formel (VI)

in welcher

5 R⁸, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Hydrazinen der Formel (VII)

10

in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt,

(E) Verbindungen der Formel (I-5-a)

20

in welcher

A, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

erhält, wenn man

Carbonylverbindungen der Formel (VIII)

. 5

in welcher

A und D

die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

oder deren Silylenolether der Formel (VIIIa)

CHA
$$D - C - OSi(R^8)_3$$
(VIIIa)

in welcher

15

A, D und \mathbb{R}^8 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V)

20

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

25

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt,

(F) Verbindungen der Formel (I-6-a)

5

in welcher

A, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

10

erhält, wenn man Thioamide der Formel (IX)

in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat,

15

mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V)

in welcher

20

Hal, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt,

(G) Verbindungen der Formel (I-7-a)

5 in welcher

A, B,Q¹, Q², W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

10 erhält, wenn man

Ketocarbonsäureester der Formel (X)

$$R^8O_2C$$
 A
 B
 C
 X
 X
 X

in welcher

20

A, B, Q^1 , Q^2 , X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, und

R⁸ für Alkyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular cyclisiert,

(H) daß man Verbindungen der Formel (I-8-a)

in welcher

5

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man

10

6-Aryl-5-keto-hexansäureester der Formel (XI)

$$R^8O_2C$$
 Q^3
 Q^4
 Q^6
 Z
 (XI)

in welcher

15

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben

und

20

R8 für Alkyl steht,

5

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(I) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formel (I-1'-a) bis (I-8'-a),

НО

in welchen

5

15

A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X und Z die oben angegebene Bedeutung haben und

Y' für Chlor, Brom oder Jod steht,

10 mit Boronsäuren der Formel (XII)

in welcher

Y die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators umsetzt und anschließend gegebenenfalls die so erhaltenen Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils

5

(Jα) mit Säurehalogeniden der Formel (XIII)

$$Hal \bigvee_{Q} R^1 \tag{XIII}$$

in welcher

10

R1 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht

15

oder

(B) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XIV)

(XIV)

20

in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

25

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, oder jeweils

(K) mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (XV)

PCT/EP99/01029

$$R^2$$
-M-CO-Cl (XV)

in welcher

5

R² und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, oder jeweils

10

(L) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XVI)

$$CI \longrightarrow M-R^2$$
 (XVI)

in welcher

15

M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, oder jeweils

20

(M) mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XVII)

$$R^3$$
-SO₂-Cl (XVII)

25

in welcher

R³ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, oder jeweils

(N) mit Phosphorverbindungen der Formel (XVIII)

5

in welcher

in welchen

L, \mathbb{R}^4 und \mathbb{R}^5 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

10

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, oder jeweils

15

(L) mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XIX) oder (XX)

$$\mathsf{Me}(\mathsf{OR}^{10})_t \quad (\mathsf{XIX}) \qquad \qquad \mathsf{R^{10}} \underset{\mathsf{R}^{12}}{\overset{}{\overset{}{\overset{}{\bigvee}}}} \mathsf{R^{11}} \qquad (\mathsf{XX})$$

20

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall,

t für die Zahl 1 oder 2 und

25

R¹⁰, R¹¹, R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder jeweils

(Pα) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XXI)

5

$$R^{6}-N=C=L$$
 (XXI)

in welcher

R⁶ und L die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt, oder jeweils

15

10

(β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XXII)

in welcher

20

L, R⁶ und R⁷ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

25 6. Verbindungen der Formel (II)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

R⁸ für Alkyl steht.

7. Verbindungen der Formel (XXIV)

10

5

in welcher

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

15

Hal für Chlor oder Brom steht.

8. Verbindungen der Formel (XXV)

20

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

9. Verbindungen der Formel (XXIX)

5

$$\begin{array}{c|c}
X & D \\
\hline
Z & O \\
\hline
A
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
D \\
C \equiv N$$

$$(XXIX)$$

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

10

10. Verbindungen der Formel (III)

in welcher

15

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

R⁸ für Alkyl steht.

11. Verbindungen der Formel (XXVII)

$$Y - \bigvee_{Z}^{X} CO_{2}H$$
(XXVII)

in welcher

5

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

12. Verbindungen der Formel (XXXII)

$$Y - \underbrace{X}_{CO_2R^8}$$
 (XXXII)

10

in welcher

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

15 R⁸ für Alkyl steht.

13. Verbindungen der Formel (XXVII-b)

$$(HO)_2B$$
 CH_2 - CO_2H $(XXVII-b)$

20

in welcher

X und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

- 246 **-**

14. Verbindungen der Formel (IV)

$$\begin{array}{c|c}
 & S & CO \\
 & W & B & X \\
 & O & Z & Y
\end{array}$$
(IV)

5 in welcher

A, B, W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

10 R⁸ für Alkyl steht.

15. Verbindungen der Formel (V)

in welcher

20

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht.

16. Verbindungen der Formel (XXXVII)

in welcher

5

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

17. Verbindungen der Formel (VI)

$$Y \xrightarrow{X} CO_2R^8$$

$$CO_2R^8$$

$$(VI)$$

10

in welcher

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

15 R⁸ für Alkyl steht.

18. Verbindungen der Formel (X)

$$R^8O_2C$$
 A
 B
 CO
 X
 X
 X
 Y

in welcher

A, B, Q¹, Q², X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

5

R⁸ für Alkyl steht.

19. Verbindungen der Formel (XXXVIII)

$$Y \xrightarrow{Z \qquad Q^1 \qquad Q^2} CO_2H \qquad (XXXVIII)$$

10

in welcher

 $X,\,Y,\,Z,\,A,\,B,\,Q^1$ und Q^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

15

20. Verbindungen der Formel (XXXIX)

$$Y = \begin{array}{c|c} X & CO_2R^{8^*} \\ Q^1 & Q^2 \\ \hline Z & O & A & B \end{array} CO_2R^8$$
 (XXXIX)

in welcher

20

A, B, D^1 , D^2 , X, Y and Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

R⁸ und R⁸' für Alkyl stehen.

21. Verbindungen der Formel (XI)

$$Q^3$$
 Q^4
 Q^5
 Q^6
 Q^6

5 in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Yund Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

10 R⁸ für Alkyl steht.

22. Verbindungen der Formel (XLII)

in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

20 23. Verbindungen der Formel (XLIII)

5

10

15

20

25

$$\begin{array}{c|c}
CO_2R^8 \\
X Q^6 Q^5 Q^4 \\
Q^6 Q^5 Q^3
\end{array}$$

$$CO_2R^8 \qquad (XLIII)$$

in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

R⁸ und R⁸' für Alkyl stehen.

- 24. Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Unkrautbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
 - 25. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen im Pflanzenschutz, Haushaltsbereich, Hygienebereich und Vorratsschutz.
 - 26. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen im Pflanzenschutz, Haushaltsbereich, Hygienebereich und Vorratsschutz, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
 - 27. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und/oder Unkrautbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

Arylphenylsubstituierte cyclische Ketoenole

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue arylphenylsubstituierte cyclische Ketoenole der Formel (I)

$$CKE \xrightarrow{X} Y$$
 (I)

in welcher

- X für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylalkoxy oder Phenylalkylthio steht,
- Y für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht,
- Z für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano steht,

CKE für eine der Gruppen

$$Q^{1}$$
 Q^{2} Q^{3} Q^{4} Q^{5} Q^{6} Q^{6} Q^{8} steht,

worin

A, B, D, G und Q^1 bis Q^6 die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben,

mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

Inte onal Application No PCT/EP 99/01029

				PC1/8	P 99/01029
	A01N43/36 A01N43/38 A018	209/96	C07D401	16	A01N43/10 A01N45/02 C07D307/94
	SEARCHED	oracomount a			
	ocumentation searched (classification system followed by cla	ssification sym	bols)	_	
IPC 6	CO7D CO7C AOIN CO7F				
D	tion searched other than minimum documentation to the exte	ont that ayah da	ournanta ara inali	udad in the	n fielde engrebed
Documenta	non searched other than minimum documentation to the exte	ini inai sucii de	cuments are inci-	udeu man	a lieids searched
Flectronic d	lata base consulted during the international search (name of	data base and	. where practical	. search te	rms used)
	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,		,		•
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			-	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of	of the relevant	oassages		Relevant to claim No.
A	US 5 719 310 A (ERDELEN CHRI	STOPH E	T AL)		1,7,10,
	17 February 1998 see abstract; claims				24-27
	see column 127 - column 128;	table 7			
Α	DE 196 49 665 A (BAYER AG) 9	October	1997		1,6-12,
••					14,15,
	see abstract; claims				24-27
	see page 62 - page 81				
Α	DE 44 31 730 A (BAYER AG) 10	August	1995		1,6-9,
••		.			11,12,
	see abstract; claims				24-27
	see page 106 - page 109				
		-/			
		·			
X Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	X	Patent family	members	are listed in annex.
° Special ca	ategories of cited documents :				er the international filing date
	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance				onflict with the application but ciple or theory underlying the
filing			cannot be consid	lered novel	nce; the claimed invention or cannot be considered to
which	ent which may throw doubts on priority claim(s) or n is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified)	"Y" d	ocument of partic	cular releva	nen the document is taken alone ance; the claimed invention
"O" docum	ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or means		document is com	bined with	olve an inventive step when the one or more other such docu- eing obvious to a person skilled
"P" docum	than the priority date daimed		In the art. ocument membe		_
	actual completion of the international search				ational search report
2	23 June 1999		01/07/	1999	
Name and	mailing address of the ISA	<u> </u>	Authorized officer		
	European Patent Office, P.B. 5918 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Paisdo	r, B	

Inte Ional Application No PCT/EP 99/01029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07D307/60 C07D C07D493/10 C07D311/74 C07D405/04 C07D333/50 C07F5/02 C07C49/88 C07C69/24 C07C49/733 C07C49/747 //(CO7D491/10,311:00,221:00),(CO7D493/10,311:00,307:00) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages DE 195 43 864 A (BAYER AG) 14 August 1996 1,6-12,Α 14-17, 24-27 see abstract; claims see page 61 - page 73 1,6-8,EP 0 442 077 A (BAYER AG) 21 August 1991 Α 24-27 cited in the application see abstract; claims see page 14 - page 15 1,7,10, WO 96 20196 A (BAYER AG ; FISCHER REINER Α 24-27 (DE); BRETSCHNEIDER THOMAS (DE); BECK GUN) 4 July 1996 cited in the application see abstract; claims see page 57 - page 67 -/--Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. * Special categories of cited documents : T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to filing date involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 23 June 1999 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV RIJswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Paisdor, B

Intel onal Application No
PCT/EP 99/01029

	POOLUGENTO CONCIDERES TO BE RELEVANT	PC1/EP 99/01029						
(Continue	Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT tegory Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.							
A	EP 0 521 334 A (BAYER AG) 7 January 1993 cited in the application see abstract; claims see page 50 - page 51	1,6-8, 24-27						
A	WO 97 14667 A (BAYER AG ;FISCHER REINER (DE); RUTHER MICHAEL (DE); GRAFF ALAN (DE) 24 April 1997 cited in the application see abstract; claims 1,6-12	1,18-20, 24-27						
A	US 4 613 617 A (SOUSA ANTHONY A) 23 September 1986 cited in the application see abstract; claims see column 5 - column 6	1,21-27						

. 1

information on patent family members

Inter anal Application No
PCT/EP 99/01029

		1				PUI/EP	99/01029
	ent document in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US	5719310	Α	17-02-1998	DE AU BR CN DE EP US ZA	43378 71599 94037 11036 594077 06476 21278 71794 56101 94071	94 A 68 A 42 A 26 D 37 A 59 T 50 A 22 A	23-03-1995 30-03-1995 16-05-1995 14-06-1995 11-03-1999 12-04-1995 01-05-1999 18-07-1995 11-03-1997 11-05-1995
DE	19649665	A	09-10-1997	AU WO EP	22900 97368 08913	68 A	22-10-1997 09-10-1997 20-01-1999
DE	4431730	A	10-08-1995	AU BR CA CN DE EP ES JP US ZA	11570 95004 21419 11106 595018 06682 21142 72522 56229 58472 95010	75 A 23 A 80 A 02 D 67 A 38 T 22 A 17 A	17-08-1995 27-02-1996 10-08-1995 25-10-1995 14-05-1998 23-08-1995 16-05-1998 03-10-1995 22-04-1997 08-12-1998 11-10-1995
DE	19543864	Α	14-08-1996	AU BR CN WO EP HU JP ZA	47158 96069 11738 96253 08096 98000 115001 96011	56 A 66 A 95 A 29 A 31 A 14 T	04-09-1996 28-10-1997 18-02-1998 22-08-1996 03-12-1997 28-05-1998 06-01-1999 28-08-1996
EP	0442077	A	21-08-1991	DE DE JP	40044 590098 42110	58 D	22-08-1991 14-12-1995 03-08-1992
WO	9620196	А	04-07-1996	DE AU BR CA CN EP HU JP PL US ZA	105113	96 A 56 A 75 A 57 A 28 A 80 A 66 T 41 A 25 A	27-06-1996 19-07-1996 04-11-1997 04-07-1996 04-03-1996 08-10-1997 28-09-1998 04-11-1998 16-02-1998 03-11-1998 24-06-1996
EP	 0521334	Α	07-01-1993	DE CA DE ES JP MX	41213 20722 592094 21204 52219 92036	80 A 90 D 24 T 71 A	14-01-1993 29-12-1992 15-10-1998 01-11-1998 31-08-1993 01-11-1993

information on patent family members

Inter anal Application No
PCT/EP 99/01029

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)			Publication date	
EP 0521334	A	 	US US	5589469 / 5616536 /	•	31-12-1996 01-04-1997	
WO 9714667	Α	24-04-1997	DE AU EP PL	19538218 / 7283796 / 0854852 / 326224 /	A A	17-04-1997 07-05-1997 29-07-1998 31-08-1998	
US 4613617	Α	23-09-1986	NON				

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

Inte onales Aktenzeichen PCT/EP 99/01029

			PC1/EP 99/0	31029
IPK 6	TZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C 07D207/38 A01N43/90 A01N43/4 A01N43/36 A01N43/38 A01N43/8 A01N35/06 C07D491/10 C07D209/	6 A01N43/ 96 C07D401	16 A01N49	5/02
	CHIERTE GEBIETE			
	er Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol C07D C07C A01N C07F	le)		
	e aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so			
	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank ui	nd evti. verwendete Su	ichbegriffe)
·	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		1	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erlorderlich unter Angabe	e der in Betracht komm	lenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
А	US 5 719 310 A (ERDELEN CHRISTOPH 17. Februar 1998 siehe Zusammenfassung; Ansprüche siehe Spalte 127 - Spalte 128; Ta		1	1,7,10, 24-27
A	DE 196 49 665 A (BAYER AG) 9. Okt	ober 1997		1,6-12, 14,15, 24-27
	siehe Seite 62 - Seite 81			
Α	DE 44 31 730 A (BAYER AG) 10. Aug	just 1995		1,6-9, 11,12, 24-27
	siehe Zusammenfassung; Ansprüche siehe Seite 106 - Seite 109 			
	-	-/		
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhan	g Patentfamilie	
"A" Veröffe aber r "E" älteres Anme "L" Veröffe scheir ander soll oc ausga		oder dem Priorità Anmeldung nicht Erfindung zugrun Theorie angegeb "X" Veröffentlichung v kann allein aufgn, erfinderischer Täi "Y" Veröffentlichung v kann nicht als auf werden, wenn die	tsdatum veröffentlicht v kollidiert, sondern nur dellegenden Prinzips den en ist on besonderer Bedeut und dieser Veröffentlich tigkeit beruhend betrac on besonderer Bedeut er erfinderischer Tätigke v Veröffentlichung mit e	ung; die beanspruchte Erfindung sit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen
eine E "P" Veröffe	ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, leindzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ntlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach leanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	diese Verbindung	en dieser Kategorie in \ g für einen Fachmann r die Mitglied derselben	
ļ	Abschlusses der internationalen Recherche		es internationalen Rec	herchenberichts
	3. Juni 1999 Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	01/07/ Bevollmächtigter		
PAIN SMERT	Postarscrint der Internationalen Hechercherbendorde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Paisdo		

onales Aktenzeichen Inte PCT/EP 99/01029

KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES PK 6 C07D307/60 C07D493/10 a. klass IPK 6 C07D405/04 C07D333/50 C07D311/74 C07C69/24 C07F5/02 C07C49/733 C07C49/88 C07C49/747 //(CO7D491/10,311:00,221:00),(CO7D493/10,311:00,307:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Categorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 195 43 864 A (BAYER AG) 14. August 1996	1,6-12, 14-17, 24-27
	siehe Zusammenfassung; Ansprüche siehe Seite 61 – Seite 73	
A	EP 0 442 077 A (BAYER AG) 21. August 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Ansprüche siehe Seite 14 - Seite 15	1,6-8, 24-27
A	WO 96 20196 A (BAYER AG ;FISCHER REINER (DE); BRETSCHNEIDER THOMAS (DE); BECK GUN) 4. Juli 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Ansprüche siehe Seite 57 – Seite 67	1,7,10, 24-27

X	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
	entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prloritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmekledatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Täligkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erlindung kann nicht als auf erlinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist
- *& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherch

23. Juni 1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Paisdor, B

inte onales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01029

Kategorie*	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Kategorie	Bezeichtung der Vertrierung, sowen entrodernat unter Angabe der in Gettacht vontreiten Feite	Deut. Arspirenten.
A	EP 0 521 334 A (BAYER AG) 7. Januar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Ansprüche siehe Seite 50 – Seite 51	1,6-8, 24-27
A	WO 97 14667 A (BAYER AG ;FISCHER REINER (DE); RUTHER MICHAEL (DE); GRAFF ALAN (DE) 24. April 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Ansprüche 1,6-12	1,18-20, 24-27
A	US 4 613 617 A (SOUSA ANTHONY A) 23. September 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Ansprüche siehe Spalte 5 - Spalte 6	1,21-27

. 1

Angaben zu Veröffentlichur die zur selben Patentfamilie gehören

Inte males Aktenzeichen
PCT/EP 99/01029

	echerchenbericht		Datum der Veröffentlichung		tglied(er) der atentfamilie	Datum der Veröffentlichung
<u> </u>	5719310	A.	17-02-1998	DE AU BR CN DE EP ES JP US ZA	4337853 A 7159994 A 9403768 A 1103642 A 59407726 D 0647637 A 2127859 T 7179450 A 5610122 A 9407183 A	23-03-1995 30-03-1995 16-05-1995 14-06-1995 11-03-1999 12-04-1995 01-05-1999 18-07-1995 11-03-1997 11-05-1995
DE	19649665	A	09-10-1997	AU WO EP	2290097 A 9736868 A 0891330 A	22-10-1997 09-10-1997 20-01-1999
DĘ.	4431730	A	10-08-19 95	AU BR CA CN DE EP ES JP US US	1157095 A 9500475 A 2141923 A 1110680 A 59501802 D 0668267 A 2114238 T 7252222 A 5622917 A 5847211 A 9501006 A	17-08-1995 27-02-1996 10-08-1995 25-10-1995 14-05-1998 23-08-1995 16-05-1998 03-10-1995 22-04-1997 08-12-1998 11-10-1995
DE	19543864	Α	14-08-1996	AU BR CN WO EP HU JP ZA	4715896 A 9606956 A 1173866 A 9625395 A 0809629 A 9800031 A 11500114 T 9601107 A	04-09-1996 28-10-1997 18-02-1998 22-08-1996 03-12-1997 28-05-1998 06-01-1999 28-08-1996
EP	0442077	Α	21-08-1991	DE DE JP	4004496 A 59009858 D 4211056 A	22-08-1991 14-12-1995 03-08-1992
. wo	9620196	A	04-07-1996	DE AU BR CA CN EP HU JP PL US ZA	19540736 A 4342096 A 9510256 A 2208375 A 1175257 A 0799228 A 77880 A 10511366 T 322741 A 5830825 A 9510888 A	27-06-1996 19-07-1996 04-11-1997 04-07-1996 04-03-1996 08-10-1997 28-09-1998 04-11-1998 16-02-1998 03-11-1998 24-06-1996
EP	0521334	A	07-01-1993	DE CA DE ES JP MX	4121365 A 2072280 A 59209490 D 2120424 T 5221971 A 9203644 A	14-01-1993 29-12-1992 15-10-1998 01-11-1998 31-08-1993 01-11-1993

Angaben zu Veröffentlichur

Inte males Aktenzeichen
PCT/EP 99/01029

lm Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
EP 0521334	Α		US US	5589469 A 5616536 A	31-12-1996 01-04-1997	
WO 9714667	Α	24-04-1997	DE AU EP PL	19538218 A 7283796 A 0854852 A 326224 A	17-04-1997 07-05-1997 29-07-1998 31-08-1998	
US 4613617	Α	23-09-1986	KEI	NE		

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.